



Universidade de Aveiro Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro

Ano 2011

**João Manuel
Marques da Silva**

Atomização de suspensões de metal duro em etanol



**João Manuel
Marques da Silva**

Atomização de suspensões de metal duro em etanol

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Joaquim Manuel da Graça Sacramento, Professor Coordenador da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Águeda, e do Professor Doutor Rui Ramos Ferreira e Silva, Professor Associado do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

o júri

Presidente

Prof. Dr. Joaquim Manuel Vieira
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro
professor adjunto do Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Prof. Dr. Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas
professor auxiliar da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Joaquim Manuel da Graça Sacramento
coordenador IDT Durit, professor coordenador da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de
Águeda

Prof. Dr. Rui Ramos Ferreira e Silva
professor associado da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar à empresa Durit, em nome do Eng.º Manuel Valente e do Dr. Flausino Silva, a oportunidade dada para a realização deste trabalho de mestrado.

Aos meus orientadores Dr. Joaquim Sacramento e Dr. Rui Silva agradeço todo o tempo despendido e a ajuda prestada durante a realização do trabalho prático e elaboração da tese.

Agradeço a colaboração e o apoio na realização deste trabalho ao colega Eng.º Eduardo Soares.

Agradeço também aos restantes colegas da empresa Durit que colaboraram neste trabalho, Eng.^a Cláudia Pereira, Eng.º José Magalhães e Roberto Almeida, a todos envio um sincero obrigado.

Por fim, agradeço à minha família por toda a compreensão e incondicional apoio.

palavras-chave

atomização, parafina, etanol, grau, granulados WC-Co.

resumo

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento do processo industrial de atomização para a produção de granulados de misturas de pós WC-Co a partir das respectivas suspensões em etanol (96 % vol.) com 1,5 % em peso de parafina. Para desenvolver esta tecnologia foram selecionados três graus de WC-Co produzidos na Durit: GD05 (5,75 % Co), GD10 (6 % Co) e GD30 (15 % Co). O sucesso da granulação destes graus deverá permitir, no futuro, alargar esta tecnologia aos restantes graus da empresa. Inicialmente, as suspensões foram misturadas e moídas a húmido em etanol, em moinhos de atrito com roletos de metal duro. A parafina é o agente que promove a formação dos grânulos na atomização e o lubrificante durante a prensagem unidirecional dos compactos, antes de sinterizar. As moagens foram realizadas a temperaturas superiores à temperatura de fusão da parafina (57 - 59 °C). Numa primeira fase, as suspensões de pós foram pressurizadas em vasos de pressão (8 bar de N₂) para serem atomizadas a 170 °C. Com esta técnica, resultam granulados ocós e partidos. Em consequência disso, as densidades aparentes dos granulados de GD05, GD10 e GD30 são baixas, respetivamente 2,80, 2,90 e 2,70 g/cm³. Destes granulados resultam amostras sinterizadas com porosidade típica de uma má distribuição da parafina nos pós e microestrutura com lagos de cobalto. Os resultados obtidos nesta primeira fase levaram à substituição da atomização com pressão de N₂ pela atomização à temperatura ambiente com uma bomba de membrana colocada à saída do vaso de pressão. Esta metodologia permitiu desde logo um incremento na qualidade dos grânulos, obtendo-se granulados mais íntegros e com densidade aparente de 2,96, 3,13 e 2,80 g/cm³, respetivamente para os graus GD05, GD10 e GD30. As microestruturas das amostras sinterizadas continuaram a apresentar, no entanto, os poros característicos de uma má distribuição da parafina e lagos de cobalto. Ultrapassada esta questão os granulados obtidos apresentam-se íntegros e com densidade aparente de 3,25, 3,30 e 2,90 g/cm³, respetivamente para os graus GD05, GD10 e GD30.

keywords

spray-drying, paraffin, ethanol, grade, WC-Co granulates.

abstract

The main purpose of this work is to develop the industrial process of spray drying for the production of granulated powder mixtures of WC-Co hardmetal grades starting from their powder suspensions in ethanol (96 vol. %) and 1,5 wt. % of paraffin. To develop this technology, three WC-Co grades from Durit production were selected: GD05 (5,75 % Co), GD10 (6 % Co) and GD30 (15 % Co). The successful spray drying of such grades will allow, in the near future, to extend this technology to the remaining Durit grades.

The suspensions were previously mixed and wet milled with ethanol in attrition mills with WC-Co balls as grinding media. Paraffin is the binding agent that promotes the formation of the spray dried granules and also acts as lubricant during the uniaxial dry pressing of the pressed body, before sintering. Milling was initially carried out at temperatures above the melting point of paraffin (57 - 59 °C). Initially, the suspensions were pressurized in a feed tank with 8 bar of N₂ to be spray dried in a hot drying medium at about 170 °C. With this technique, the obtained granules were hollow and broken. As a result, the apparent density of the GD05, GD10 and GD30 granulates were low, respectively of 2,80, 2,90 and 2,70 g/cm³. These granulated powders originate sintered samples with porosity and cobalt lakes in the microstructure, due to a poor paraffin distribution.

The results from this initial work led to the replacement of the feed system, where the pressure nozzle was piped directly to a pressure feed tank, by a feed system where the pressure nozzle was connected to an open feed tank, at room temperature, associated with a feed pump. This methodology allowed an increase in the quality of granules with bulk densities of 2,96, 3,13 and 2,80 g/cm³ in respect to the grades studied. However, the microstructures of the sintered samples remain relatively porous, characteristic of a poor paraffin distribution, still with cobalt lakes.

Afterwards the granulates obtained with this process improvement present the highest quality, with a bulk density of 3,25, 3,30 and 2,90 g/cm³ respectively for the GD05, GD10 and GD30 grades.

Índice

Capítulo I. Introdução	1
-------------------------------	----------

Capítulo II. Fundamentos

II.1. O metal duro	5
<i>Composição e aplicações</i>	5
<i>Comportamento magnético</i>	10
<i>Densidade</i>	15
<i>Dureza</i>	16
<i>Microestrutura e microporosidade</i>	17
II.2. O processo de atomização	22
<i>Tipos de atomizadores</i>	22
<i>Pulverização</i>	26
<i>Forma das câmaras de atomização</i>	38
<i>Contacto entre a dispersão de gotículas e o gás de secagem</i>	39
<i>Secagem das gotas</i>	42
<i>Morfologia dos grânulos</i>	43
<i>Atomização de suspensões de metal duro</i>	45
II.3. Processo produtivo do metal duro	47
<i>Preparação dos pós</i>	47
<i>Moagem</i>	48
<i>Granulação por rotação</i>	49
<i>Atomização</i>	51
<i>Prensagem</i>	57
<i>Sinterização</i>	60

Capítulo III. Técnicas de caracterização

<i>Suspensões de metal duro</i>	63
<i>Temperatura</i>	63
<i>Viscosidade</i>	63
<i>Granulados atomizados</i>	63
<i>Morfologia dos grânulos</i>	63
<i>Distribuição granulométrica</i>	63
<i>Fluidez</i>	64

<i>Densidade aparente</i>	65
<i>Amostras sinterizadas</i>	65
<i>Força coerciva</i>	65
<i>Conteúdo em ferrite</i>	66
<i>Saturação magnética</i>	66
<i>Densidade</i>	66
<i>Preparação metalográfica</i>	67
<i>Dureza</i>	67
<i>Análise metalográfica</i>	67

Capítulo IV. Resultados e discussão

IV.1. Atomização com pressão de azoto	69
<i>Seleção do líquido para moagem e atomização</i>	69
<i>Seleção dos graus de WC-Co para atomização</i>	70
<i>Moagem e atomização</i>	70
<i>Moagem, sedimentação das suspensões e atomização</i>	74
IV.2. Atomização com bomba de pressão	79
<i>Moagem e atomização</i>	79
<i>Caracterização dos granulados e das amostras sinterizadas</i>	81
IV.3. Atomização com a parafina em pó	85
<i>Moagem e atomização</i>	85
<i>Moagem, sedimentação das suspensões e atomização</i>	91
<i>Ajuste do volume de etanol de moagem</i>	96
<i>Substituição da bomba por uma específica de atomização</i>	101

Capítulo V. Conclusões

Bibliografia	111
---------------------	-----

Capítulo I. Introdução

A Durit é uma empresa portuguesa que produz ferramentas e componentes de elevada precisão em metal duro (compósitos WC-Co) utilizando o processo pulverometalúrgico. Este processo envolve a produção das misturas de pós WC-Co, a prensagem, a sinterização e o acabamento final.

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento do processo industrial de atomização para a produção de granulados das misturas de pós WC-Co (graus), a partir das respetivas suspensões de pós, etanol (96 % vol.) e parafina. Estas suspensões são previamente misturadas e moídas a húmido, em moinhos de atrito, com roletos de metal duro. O etanol é o meio de moagem e a parafina é o agente que promove a formação dos grânulos na atomização e funciona como lubrificante durante a prensagem unidirecional dos compactos, antes da sinterização.

A Durit é uma empresa fundamentalmente exportadora para o mercado alemão (60 - 70 %), reconhecido pela sua exigência e competitividade. Esta nova tecnologia de granulação deve produzir granulados semelhantes aos da concorrência disponíveis no mercado e tem que assegurar que a qualidade dos produtos sinterizados é igual ou superior às dos que têm sido produzidos pela tecnologia de produção tradicional.

A produção dos granulados por atomização a partir das suspensões permitirá substituir a tecnologia manual de granulação por rotação dos graus de metal duro existentes na Durit e o solvente utilizado. O solvente tradicional é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos, tem uma temperatura de evaporação entre 60 e 95 °C, uma pressão de vapor de 50,6 kPa (20 °C) e uma temperatura de autoinflamação de 220 °C. Comparativamente, o etanol (96 % vol.) tem uma temperatura de evaporação de 78 °C, uma pressão de vapor de 5,8 kPa (20 °C) e uma temperatura de autoinflamação de 365 °C. Para além da água, o etanol é o meio de moagem deste tipo de pós que oferece mais garantias em termos de operacionalidade, de higiene e de segurança no trabalho. O processo produtivo do metal duro passará a dispor de uma tecnologia de granulação mais limpa, mais segura, substancialmente mais produtiva e que funciona de um modo inteiramente automático, contínuo e em circuito fechado. O domínio desta tecnologia de granulação permitirá também reduzir a intervenção humana no processamento dos pós e produzir granulados com melhor qualidade e em maior quantidade do que o processo tradicional.

A obtenção de granulados por atomização a partir de suspensões de pós de WC-Co e etanol pode, no entanto, apresentar algumas desvantagens relativamente ao

processo tradicional. O etanol não dissolve a parafina e pode ter uma ação protetora do carbono dos pós de WC-Co menor do que a do solvente tradicional. As consequências destas duas desvantagens podem ser, respetivamente, uma má distribuição da parafina nos granulados e uma perda de carbono dos pós, podendo dar origem a porosidade e alteração da composição de fases no metal duro sinterizado. Com o presente trabalho pretende-se apresentar soluções técnicas que minimizem estes defeitos.

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos, organizados e distribuídos da forma a seguir apresentada.

No Capítulo I – Introdução – apresentam-se o objetivo, os métodos utilizados e a estrutura do trabalho.

No Capítulo II – Fundamentos – abordam-se aspetos práticos relativos à produção do metal duro, à atomização e ao processo produtivo do metal duro da Durit.

Dentro do tema do metal duro apresentam-se as composições mais comuns, as suas propriedades, tecnologia e aplicações, para dar a conhecer a exigência deste tipo de componentes. Como o controlo de qualidade é fundamental para assegurar as propriedades dos produtos apresenta-se, em detalhe e com base em normas internacionais, as propriedades utilizadas para caracterizar o metal duro sinterizado e a forma como se controla a porosidade e microestrutura, fundamentais para assegurar o desempenho dos componentes.

O tema da atomização é apresentado de uma forma geral, dando-se mais relevo aos aspetos tecnológicos e variáveis relacionadas com o processo em estudo de atomização de suspensões de metal duro. O sistema de atomização em circuito fechado, a pulverização com o bico de pressão centrífugo, a secagem das gotas e a morfologia dos grânulos foram explorados com mais profundidade. Este tema foi encerrado com a aplicação do processo de atomização à produção de granulados de metal duro e às suas propriedades fundamentais (densidade aparente, fluidez e distribuição granulométrica). Apresentam-se ainda as características dos granulados disponíveis no mercado para servirem de padrão de comparação aos que foram produzidos.

O processo produtivo do metal duro da Durit apresenta a tecnologia associada à preparação das misturas de pós, moagem, granulação manual por rotação e características dos granulados obtidos, utilizando o solvente tradicional. Apresenta, também, o novo processo de moagem e atomização, descrevendo-se o funcionamento geral do processo e, detalhadamente, a função de cada equipamento. Este tema é encerrado com a descrição das etapas finais do processamento pulverometalúrgico que são a prensagem e a sinterização.

No Capítulo III – Técnicas de caracterização – descrevem-se as técnicas utilizadas de caracterização das suspensões de metal duro, dos granulados atomizados e das amostras sinterizadas.

No Capítulo IV - Resultados e discussão – apresenta-se detalhadamente a série de ensaios de moagem e atomização e analisam-se os resultados obtidos com base na metodologia descrita no Capítulo III.

Finalmente no Capítulo V – Conclusões - apresentam-se as principais conclusões decorrentes dos ensaios realizados, consolidados em procedimentos atuais de produção dos granulados por moagem e atomização.

Capítulo II. Fundamentos

II.1. O metal duro

Composição e aplicações

O metal duro é um material compósito do tipo metal-cerâmico constituído por partículas de carboneto de tungsténio (WC) dispersas em matrizes metálicas de cobalto (Co). Estas composições WC/Co são as mais comuns desta família de materiais, também designados por carbonetos cementados. São obtidos por pulverotecnologia e densificados por sinterização em fase líquida a temperaturas entre 1350 e 1650 °C, dependendo do teor em Co e do tamanho de grão das partículas de WC [1]. A presença do eutético a 1275 °C no sistema W-Co-C e a excelente capacidade do Co para molhar o WC permitem densificar estes materiais a temperaturas muito inferiores à de fusão do Co (1495 °C) [2].

A percentagem de Co nas composições convencionais de metal duro varia entre 3 e 30 % (em peso) e o tamanho de grão das partículas de WC entre 0,6 e 10 µm [3]. Para melhorar a resistência à corrosão e ao desgaste nalguns meios, o Co pode ser total ou parcialmente substituído pelo níquel (Ni) ou por ligas destes metais com crómio (Cr), molibdénio (Mo) e ferro (Fe). Para aplicações em que é necessário melhorar a resistência mecânica a quente, o WC é substituído ou usado em conjunto com os carbonetos de titânio (TiC), tântalo (TaC), vanádio (VC), crómio (Cr₃C₂) ou nióbio (NbC) [3,4].

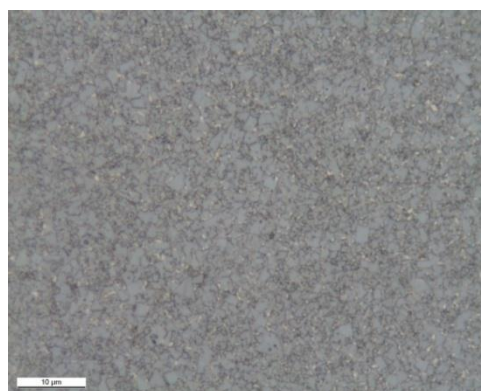
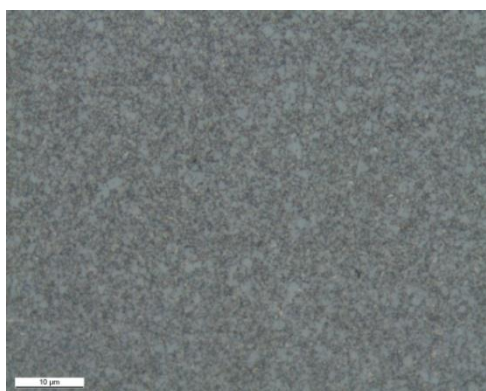
O WC é utilizado na produção do metal duro porque mantém a dureza a temperaturas elevadas e possui alguma capacidade de se deformar plasticamente [5]. Para além disso, apresenta um módulo elástico (696 GPa) e uma condutibilidade térmica (173 W/m.K) muito superiores às dos outros carbonetos e possui excelente sinterabilidade na presença de Co. Tem, no entanto uma dureza à temperatura ambiente (2200 HV) inferior à dos outros carbonetos e é termodinamicamente menos estável [5,6]. O Co é o ligante mais largamente usado e até hoje indispensável à tecnologia do metal duro porque, para além de facilitar a obtenção de materiais densos, confere aos compósitos excelente resistência à fratura e ao impacto [5,6].

A tabela II.1 apresenta, a título indicativo, algumas propriedades físicas (mecânicas) de diversas composições de metal duro WC-Co em função do teor em Co e do tamanho médio de grão de WC.

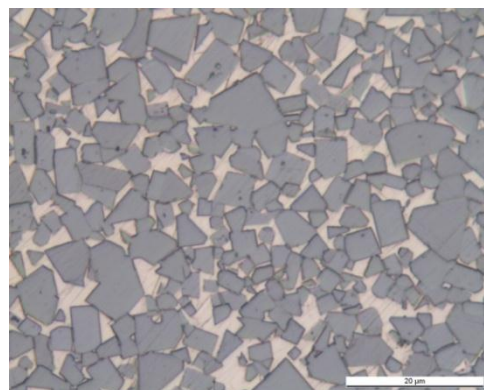
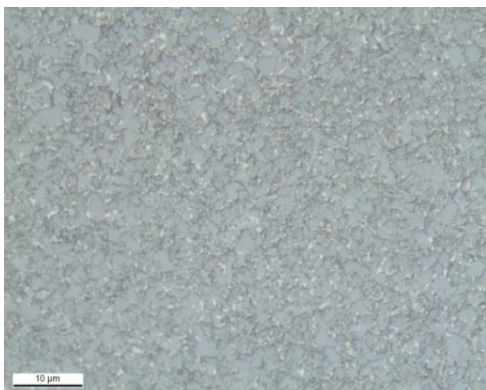
A figura II.1 mostra quatro microestruturas típicas de graus de metal duro WC-Co sinterizado (GD03, GD05, GD10, BD10) constituídas por tamanhos de grão WC diferentes (0,8, 1,2, 2,5 e 6 μm) e percentagens de Co semelhantes (5,5 a 8,5 %). Estes carbonetos designam-se no meio industrial do metal duro por microgrão, grão fino, médio e grosso, respetivamente.

Tabela II.1 – Propriedades físicas (mecânicas) do metal duro comercial constituído por WC-Co [7].

Tamanho médio de grão WC (μm)	Teor em Co (%)	Densidade (g/cm^3)	Dureza HV30	Módulo de elasticidade (GPa)	Rotura transversa (MPa)	Coefficiente de expansão térmica (20 – 400 °C) ($10^{-6}/\text{K}$)	Condutibilidade térmica ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}$)
0,8	3,5 – 30	14,90 – 13,90	1850 – 1385	665 – 550	2600 – 3000	4,5 – 6,1	70 – 60
1,2			1580 – 1200	635 – 540	2870 – 3100	4,3 – 5,9	90 – 75
2,5			1450 – 1150	620 – 530	3100 – 3600	4,3 – 5,8	100 – 80
6	6-15	14,90-14,00	1400-1000	630 – 580	2400 – 3200	4,9 – 5,2	110 – 105



a) GD03 - microgrão (WC-0,8 μm ; Co-5,75 %) b) GD05 - grão fino (WC-1,2 μm ; Co-5,5 %)



c) GD10 - grão médio (WC-2 μm ; Co-6 %)

d) BD10 - grão grosso (WC-6 μm ; Co-8,5 %)

Figura II.1 –Microestrutura de metais duros WC-Co em função do tamanho de grão de WC: a) microgrão, b) grão fino, c) grão médio, d) grão grosso [8].

A aplicação do metal duro é muito vasta. É utilizado na produção de ferramentas e componentes com formas complexas e de grande precisão dimensional, aos quais é exigido elevado rendimento em serviço. Destacam-se entre inúmeras aplicações, as pastilhas e brocas usadas no corte e furação de metais e não metais, os anéis de empanques de bombas, sedes e cones de válvulas para a indústria química, petroquímica e do gás natural, ferramentas para conformação plástica de metais utilizadas na indústria metalomecânica e automóvel (punções, matrizes, mandris, fieiras e rolos de laminagem), ferramentas de prensagem para as indústrias cerâmica e farmacêutica (matrizes, punções e moldes), ferramentas para a indústria mineira e de construção civil (brocas e insertos de equipamentos de mineração) [9]. A figura II.2 apresenta componentes e ferramentas de metal duro usadas em diferentes tipos de indústrias.



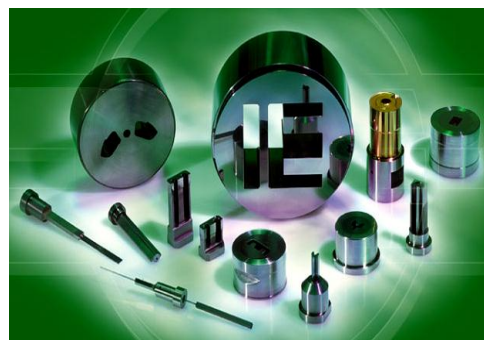
a)



b)



c)



d)

Figura II.2 – Componentes e ferramentas de metal duro utilizados em vários sectores industriais: a) indústria química e de extração de gás e petróleo; b) indústria de conformação de metais; c) indústria de corte, conformação de metais e farmacêutica e d) prensagem de pós metálicos [9].

As composições mais tradicionais de metal duro são produzidas com WC fino (1 - 2 μm), médio (2 - 3 μm) e grosso (entre 4 - 10 μm) e dominam largamente as aplicações do mercado relacionadas com elevada resistência ao desgaste e ao impacto. Tem no entanto, aumentado apreciavelmente a utilização de composições com microgrão (0,7 - 0,8 μm) e tem crescido o interesse industrial na utilização de pós de WC ainda mais finos, tais como os submicrométricos (0,5 - 0,6 μm) e os ultrafinos (0,1 - 0,4 μm), especificamente para aplicações em componentes de bombas e válvulas utilizadas na extração de petróleo e gás natural, em ferramentas de corte para metais e madeira e micro brocas para a produção de circuitos impressos e medicina dentária [10,11]. O desenvolvimento de novos compósitos WC-Co tem sido alvo de investigação intensa nos últimos anos, sobretudo no que respeita à utilização de partículas de WC com granulometrias muito finas (<0,8 μm) e à redução e à utilização de novos ligantes metálicos, por exemplo à base de ferro [10].

Para se compreender a tecnologia associada ao metal duro, é importante compreender as relações de fases a alta temperatura com a ajuda da secção isotérmica do diagrama ternário W-C-Co da figura II.3. Como se pode observar nesta figura, existe um intervalo muito reduzido de composições químicas WC + liq. (delimitado a vermelho) que permitem obter na microestrutura final, após arrefecimento desde a temperatura de sinterização até à temperatura ambiente, as fases WC + Co que asseguram o bom comportamento do metal duro.

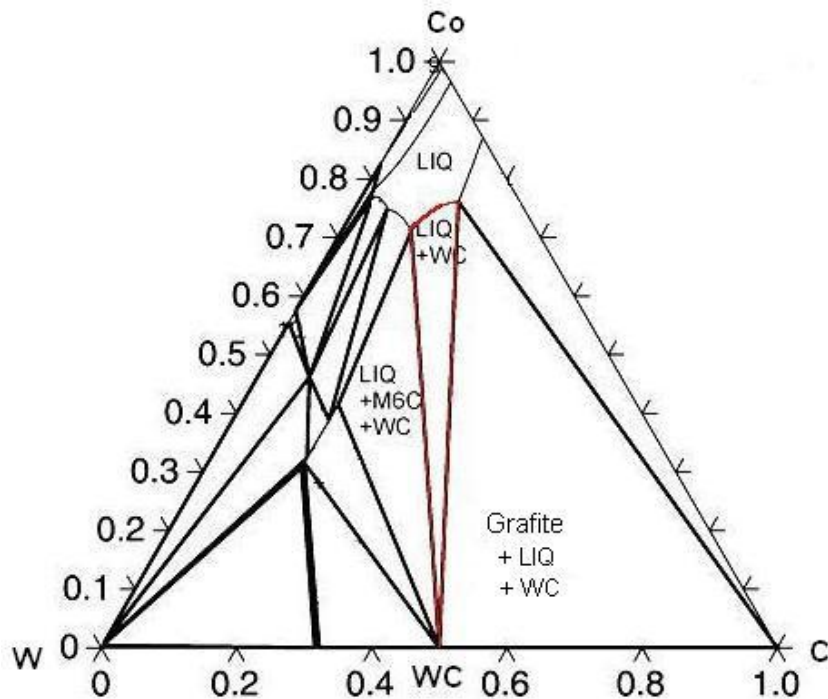


Figura II.3 – Secção isotérmica a 1450 °C do diagrama ternário W-C-Co. As composições são apresentadas em frações molares dos constituintes [12].

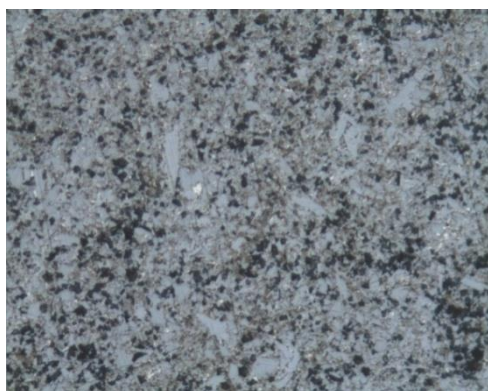
O teor em carbono é um parâmetro fundamental da tecnologia do metal duro que determina a sua sinterabilidade, a sua microestrutura, a sua constituição em termos de fases cristalinas e as propriedades finais dos compósitos. O corte isotérmico da figura II.3 mostra um intervalo muito apertado de composições químicas dentro do qual o teor em C pode variar de modo a assegurar a estabilização do bifásico WC+liq. de modo a que a microestrutura final corresponda à mistura de fases WC+Co. Este intervalo diminui com a redução do teor em Co o que torna a tecnologia de processamento deste tipo de pós muito exigente em termos de controlo do teor em C. Um excesso ou uma deficiência de carbono, para além dos limites daquele intervalo, provocam, respetivamente, a precipitação adicional de carbono livre (grafite) ou de fase η (ex. M_6C), daí resultando uma degradação muito significativa de propriedades mecânicas finais do metal duro.

A presença de carbono livre ocorre sob a forma de precipitados macios mais ou menos grosseiros que diminuem a resistência mecânica e ao desgaste. A figura II.4 mostra uma superfície polida de metal duro com excesso de carbono que ocorre na forma de precipitados de carbono livre.



Figura II.4 – Superfície polida com carbono livre [8].

Por sua vez, a fase η (tipo M_6C e $M_{12}C$) precipita sob a forma de compostos intermetálicos frágeis, resultantes da combinação dos elementos W, Co e C, com as combinações $Co_{3,2}W_{2,8}C$ a Co_2W_4C e Co_6W_6C respectivamente [5]. A figura II.5 apresenta microestruturas com fase η do tipo fino e mais grosseira.



(a)



(b)

Figura II.5 – Microestrutura (a) com fase η fina e (b) com fase η grosseira [8].

A variação do teor em carbono dentro do intervalo WC+liq. também afeta significativamente as características metalúrgicas e as propriedades mecânicas do metal duro através do efeito que exerce na solubilidade do WC no ligante metálico, no tamanho de grão e na própria sinterabilidade do compósito.

Comportamento magnético

A qualidade metalúrgica dos componentes sinterizados de metal duro, produzidos em grande escala, é controlada a partir de uma série de ensaios não destrutivos e

expeditos que se baseiam nas propriedades magnéticas do compósito, constituído por uma fase de WC paramagnética, dispersa no seio da matriz metálica do Co mais ou menos ferromagnética, dependendo dos teores em W e C dissolvidos no seu seio. As propriedades magnéticas que são usadas para controlar o metal duro são a força coerciva (H_c), a saturação magnética (σ_m) e o conteúdo em ferrite (FG) [13]. Os valores obtidos por medição direta destas propriedades permitem prever a qualidade do metal duro sinterizado.

Para além destas propriedades, e dependendo do objetivo e do tipo de componentes, em muitos casos controla-se também a sua dureza Vickers (HV) e faz-se uma análise metalográfica para determinação da porosidade, carbono livre ou eventual presença de fase η , homogeneidade de distribuição de fases e tamanho de grão. Estas análises fazem-se normalmente por microscopia ótica, mas podem também fazer-se por microscopia eletrónica de varrimento (MEV).

Um material ferromagnético como o Co, o Fe ou o Ni é constituído por vários domínios microscópicos de dimensões maiores do que as dimensões atómicas, possuindo cada um deles campos magnéticos de diferentes direções, os quais se anulam dando origem a um campo magnético permanente nulo. Quando se aplica um campo magnético externo H ao material, todos os campos magnéticos presentes em cada um dos domínios se alinham segundo uma determinada direção, dando origem a um campo magnético induzido M , que permanece no material, mesmo após ser retirado o campo magnético externo. A relação entre o campo magnético induzido e o campo magnético aplicado não é linear neste tipo de materiais e segue uma curva de histerese que se apresenta na figura II.6 [14].

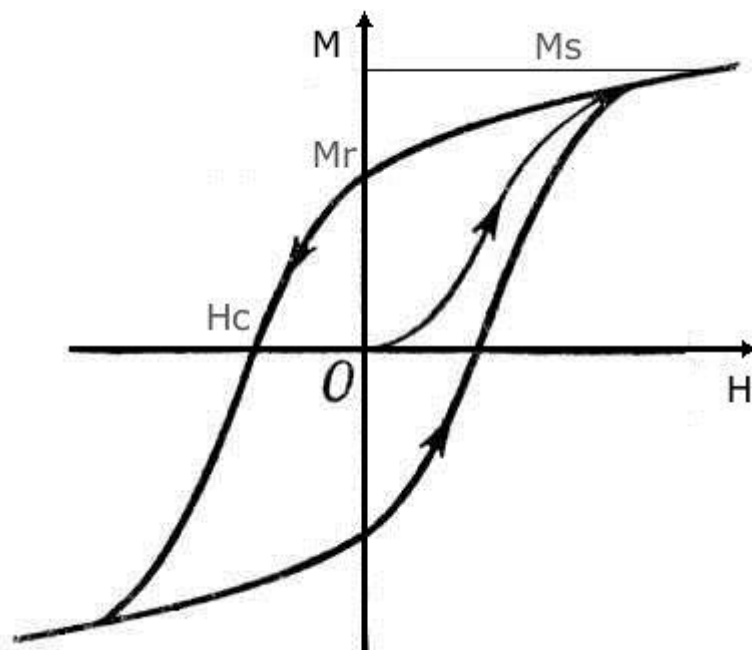


Figura II.6-Curva de histerese de um material ferromagnético, em que H é o campo magnético externo, M é o campo magnético induzido, M_s é a saturação magnética do material, M_r é o campo magnético permanente do material e H_c é a força coerciva [15].

Aumentando continuamente o campo magnético externo, o campo induzido vai aumentar segundo uma linha curva até atingir o valor máximo, a partir do qual não se verifica um aumento de M com H . Neste ponto diz-se que o material atingiu o valor máximo de magnetização, ou seja, foi atingida a saturação magnética M_s do material. A relação entre o campo aplicado e o campo induzido é dada em função da permeabilidade magnética do material μ , ou seja, $M = \mu H$ [14].

Se for retirado o campo magnético externo, após ter sido atingida a saturação magnética, verifica-se que o material mantém um campo magnético permanente M_r e não fica totalmente desmagnetizado. A coercividade ou força coerciva (H_c) define-se como a intensidade do campo magnético externo de direção contrária que é necessário produzir para que a magnetização de um material previamente magnetizado até à sua saturação magnética seja reduzida a zero [14]. No metal duro, as fronteiras dos grãos de WC e a presença de fase η são os principais obstáculos ao movimento e alinhamento dos domínios magnéticos e à desmagnetização total do metal duro, relacionando-se a força coerciva H_c com a proporção de WC/Co, o tamanho de grão do WC e a presença de fase η ou deficiência em carbono. A força coerciva H_c destes materiais é o parâmetro mais importante que é usado para controlo não destrutivo da sua qualidade. A sua medida é feita fundamentalmente para indicar o tamanho médio de grão do WC e o seu conteúdo

em Co após sinterização, mas permite detetar deficiências em carbono e presença de fase η [16].

O conteúdo em ferrite (FG) é mais um parâmetro de controlo não destrutivo da qualidade do metal duro que traduz a percentagem de material ferromagnético dos componentes sinterizados em comparação com o valor que se obteria num material 100 % ferrítico. O valor da percentagem de FG reflete, assim, a quantidade relativa de cobalto que está presente na microestrutura do metal duro. Este valor é ligeiramente inferior à verdadeira percentagem de Co porque existem alguns W e C dissolvidos nesta fase que diminuem o ferromagnetismo do metal duro sinterizado. Assim como o H_c , o FG é bastante sensível à presença de descarburagens e fase η . A presença desta fase faz diminuir o FG, uma vez que é paramagnética. O conteúdo em ferrite (% FG) é determinado com um aparelho designado por *ferrometer*, equipado com uma sonda que é colocada na vertical sobre a superfície do material a medir. A sonda contém um pino de contacto ferromagnético que é cercado por uma bobine excitadora e por uma bobine recetora tal como mostra a figura II.7 [17].

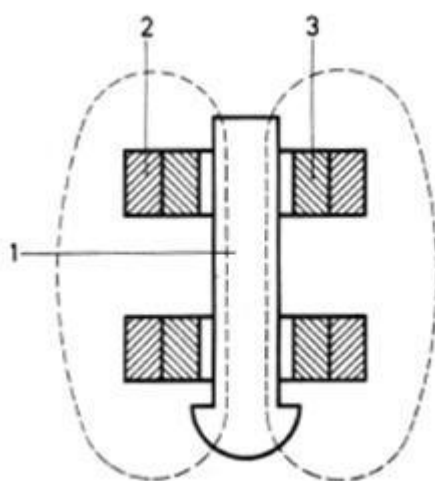


Figura II.7 – Princípio de construção do pino de contacto: 1- pino de contacto ferromagnético, 2- bobine excitadora e 3- bobine recetora [17].

Quando a sonda não está em contacto com um material ferromagnético, a corrente alterna introduzida no enrolamento da bobina excitadora induz uma determinada tensão no enrolamento da bobina recetora de igual intensidade. Durante a medida, o contacto do pino com o material ferromagnético vai alterar a tensão induzida na bobina recetora. A diferença de tensão é dependente da intensidade do material ferromagnético e corresponde à medida do conteúdo em ferrite [17].

Na tabela II.2 apresentam-se alguns intervalos de valores de H_c (Oersted-Oe) e FG em função da composição de metal duro.

Tabela II.2 – Valores de H_c e FG correspondentes a composições de metal duro [13].

Tamanho médio de grão WC (μm)	Teor em Co (%)	H_c (Oe)	FG (%)
0,8	5,75	350 \pm 30	3,5 \pm 0,5
0,8	15	180 \pm 15	12,5 \pm 1,0
1,2	5,5	250 \pm 20	4,0 \pm 0,5
2,5	6	200 \pm 15	5,1 \pm 0,5
2,5	15	125 \pm 15	12,5 \pm 1,0
6	6	135 \pm 10	5,5 \pm 0,5
6	12	90 \pm 10	13,0 \pm 1,0

A saturação magnética (σ_m) é uma constante para um material magnético a uma dada temperatura. Esta grandeza é medida com base no princípio da balança de Cavendish [18], num multímetro magnético, que permite medir a força com que um campo magnético padrão atrai um componente quando contém todos os seus campos magnéticos internos totalmente orientados ou está saturado magneticamente. Este campo magnético padrão é criado pelo multímetro magnético.

A saturação magnética é proporcional à quantidade relativa de fase ferromagnética de um material. No caso do metal duro, depende da quantidade de cobalto não ligado, normalmente designado por Co livre que se distribui entre os grãos de WC e que os liga sob a forma de um cimento. O valor de saturação magnética para o Co puro é de 160 emu/g (Gauss.cm³/g). A dissolução do W no Co durante o processo de sinterização a alta temperatura diminui o seu valor de saturação magnética até atingir um mínimo de 120 emu/g abaixo do qual ocorre a precipitação da fase η . Em pulverotecnologia considera-se 130 emu/g o valor mínimo que é aceitável para processamento das misturas de pós WC/Co, no sentido se assegurar a qualidade do

metal duro na produção. Este valor de σ_m é o mínimo que se deve obter nas amostras sinterizadas que se prensam para controlo de qualidade e aprovação de lotes das misturas de pós para a produção metalúrgica [19].

O valor da saturação magnética permite ainda quantificar de um modo indireto o carbono total do metal duro fundamental para o processamento metalúrgico [16].

Como já se inferiu, o H_c , a σ_m e o FG são parâmetros que constituem a base do controlo não destrutivo e rápido da qualidade de metal duro sinterizado e das misturas de pós usadas no processamento metalúrgico dos componentes. A medição destas propriedades nos componentes sinterizados permite detetar a presença de fase η e, de uma maneira indireta, o seu conteúdo em carbono e tamanho de grão do WC, permitindo atuar corretivamente sobre as misturas de pós utilizadas na produção. Quanto menor for o conteúdo em carbono destes materiais, mais W se dissolve no cobalto durante a sinterização, que resulta numa diminuição da concentração de cobalto (ferromagnético) na fase metálica ligante e num eventual aparecimento da fase η paramagnética, baixando os valores de saturação magnética e FG e aumentando os valores de campo coercivo do metal duro [16].

Densidade

Outra propriedade determinante para as características finais do metal duro é a densidade. A densidade de um grau 100 % denso reflete a composição das suas fases constituintes, pois é fortemente dependente do conteúdo em Co e WC. Uma vez que a densidade teórica do WC ($15,8 \text{ g/cm}^3$) é bastante superior à do Co ($8,8 \text{ g/cm}^3$), a densidade do metal duro diminui à medida que o teor em cobalto aumenta.

Considerando os graus WC-Co como sendo compósitos de matriz metálica de cobalto com uma dispersão de partículas cerâmicas de WC, é possível fazer um cálculo do valor da sua densidade teórica (ρ) através da regra das misturas:

$$\rho = \frac{1}{\frac{\omega_{WC}}{\rho_{WC}} + \frac{\omega_{Co}}{\rho_{Co}}} (\text{g/cm}^3)$$

em que:

ω - Fração em peso dos constituintes;

ρ - Densidade teórica dos constituintes.

O valor real da densidade (ρ_{real}) dos componentes em metal duro sinterizados é determinado através do método de Arquimedes, por imersão em água, seguindo o procedimento descrito na norma ISO 3369. A densidade real é determinada através da expressão [16]:

$$\rho_{real} = \frac{P_{ar}}{P_{ar} - P_{água}} \times \rho_{água} (g/cm^3)$$

em que:

P_{ar} – Peso da amostra ao ar (g);

$P_{água}$ – Peso da amostra imersa em água (g) e

$\rho_{água}$ – Densidade da água à temperatura ambiente (1 g/cm³).

Dureza

A dureza do metal duro é medida normalmente em Vickers com uma carga de 30 kgf, sendo o método de medida descrito pela norma ISO 3878. A dureza HV30 é calculada a partir da seguinte expressão [16]:

$$HV30 = 1,8544 \frac{P}{d^2}$$

em que:

HV30 – Dureza Vickers (kgf/mm²) obtida com uma carga de 30 kgf;

P – Carga aplicada em kgf (30 kgf); e

d – Média das diagonais da indentação (mm).

A dureza dos graus de metal duro, nomeadamente dos graus WC-Co, dependem tamanho de grão do WC e da fração de Co. A dureza aumenta com a diminuição do tamanho médio de grão de WC e com a diminuição da fração de Co.

Microestrutura e microporosidade

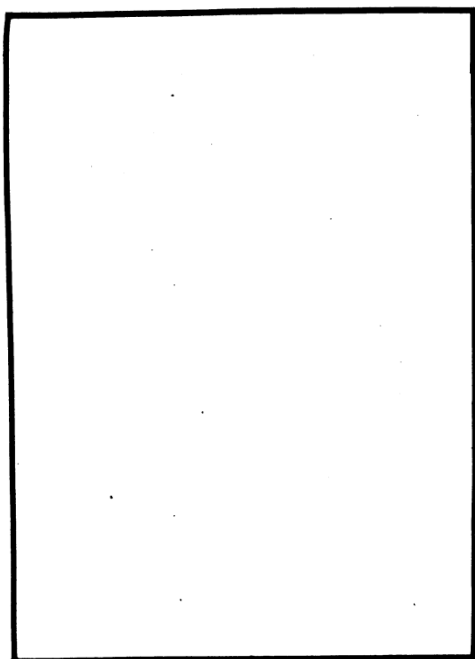
As propriedades do metal duro são muito dependentes da fração de Co, do tamanho de grão de WC, da homogeneidade microestrutural e, conseqüentemente, da presença de defeitos microestruturais. Os defeitos típicos que o metal duro pode apresentar após a sinterização são os seguintes:

- porosidade;
- fase η ;
- carbono livre ou grafite;
- lagos de cobalto e distribuição WC/Co não uniformes; e
- crescimento de grão de WC.

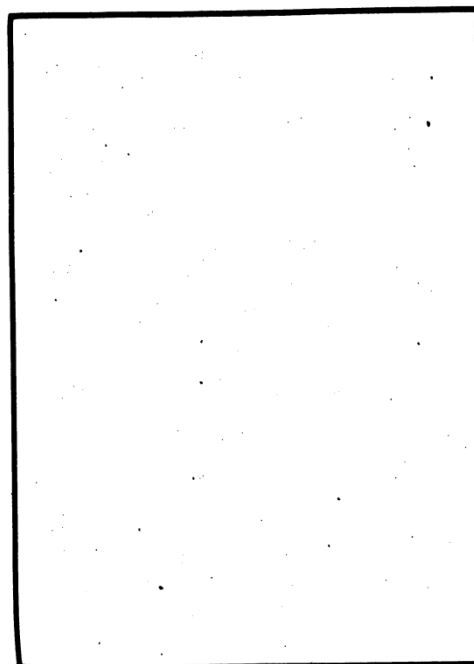
A presença destes defeitos provoca uma deterioração das propriedades mecânicas, químicas e físicas do metal duro, sendo, por isso, tão importante o controlo do seu processamento metalúrgico, das superfícies polidas e das microestruturas obtidas após sinterização, para além do controlo não-destrutivo já referido antes.

A porosidade e o carbono livre são classificados de acordo com a norma ISO 4505, através da análise metalográfica de superfícies polidas do metal duro por microscopia ótica, com uma ampliação de 100 ou 200x. A porosidade é classificada de tipo A, quando a dimensão dos poros é inferior a 10 μm , e de tipo B, quando está compreendida entre 10 e 25 μm . Já o carbono livre é classificado de tipo C. A porosidade de tipo A e B aparece sob a forma de pequenos pontos, enquanto que o carbono livre (tipo C) se dispõe sob a forma de rosáceas. Especificamente, a porosidade de cada um dos tipos é classificada de acordo com a sua fração volúmica, tal como se mostra nas figuras seguintes (figura II.8, II.9 e II.10) retiradas da norma ISO 4505. Em casos em que não é detetada porosidade de tipo A e B ou carbono livre (tipo C), a microporosidade é classificada como A00B00C00.

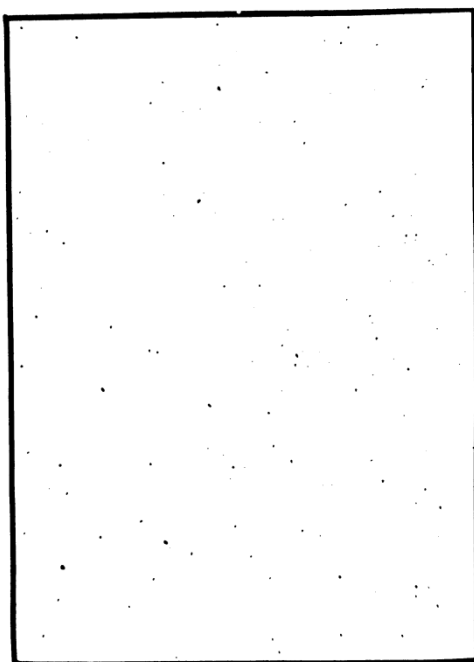
As porosidades inferiores a 25 μm designam-se por microporosidades. A porosidade superior a este valor é designado por macroporosidade. É controlada por inspeção visual ou com uma lupa de ampliação 10-20x das superfícies polidas de metal duro.



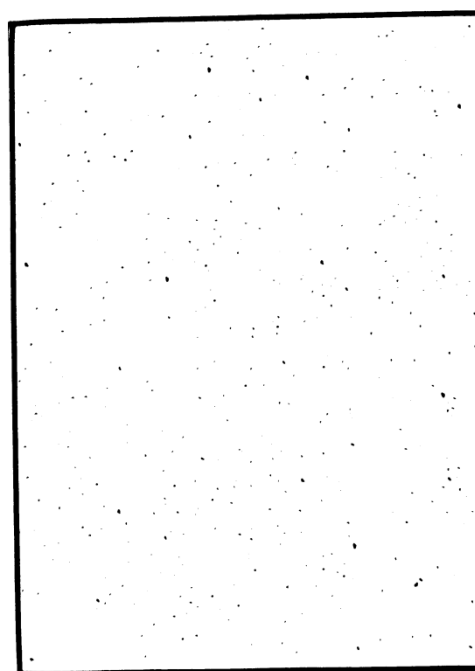
A02 0,02 % (vol.)



A04 0,06 % (vol.)

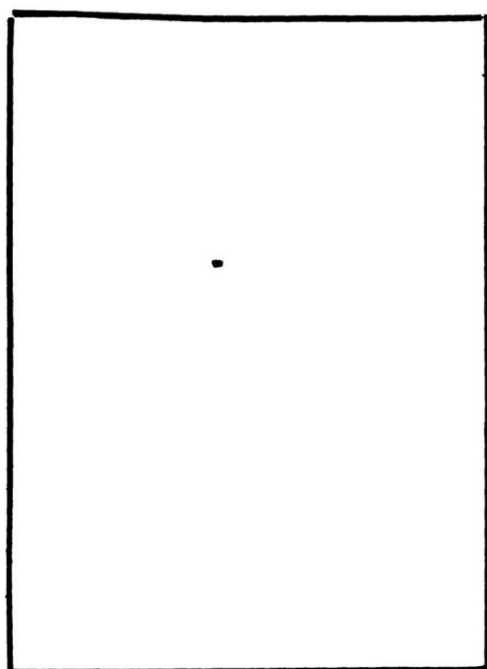


A06 0,2 % (vol.)

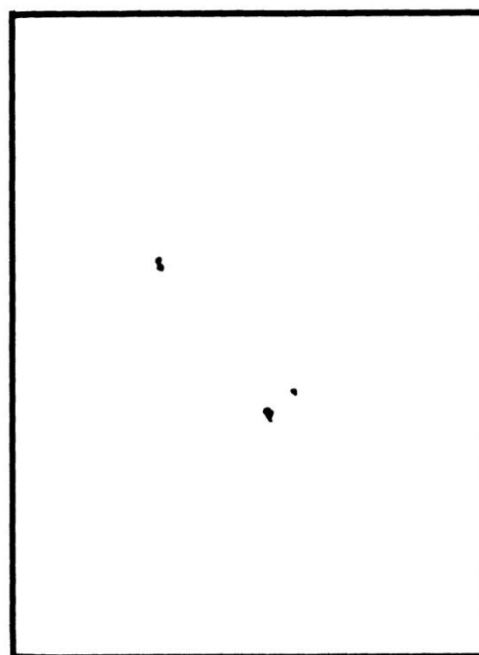


A08 0,6 % (vol.)

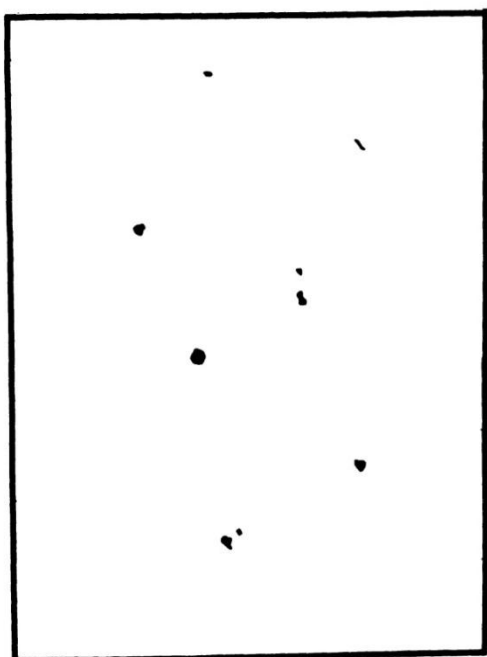
Figura II.8 – Porosidade do tipo A, caracterizada com ampliação de 100x, num microscópio ótico [20].



B02 0,02 % (vol.)



B04 0,06 % (vol.)

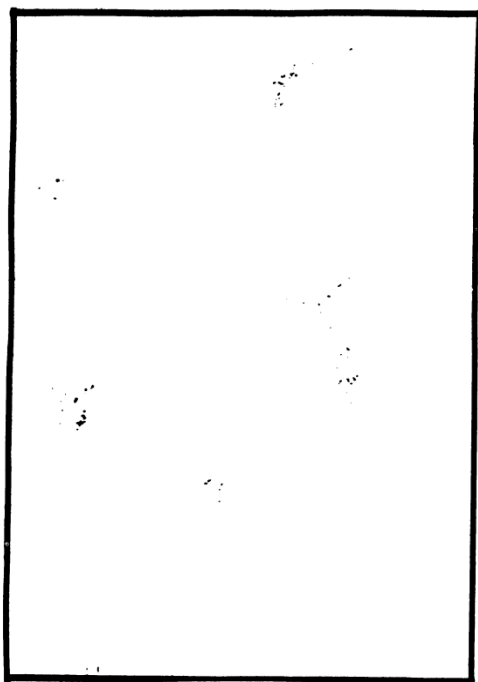


B06 0,2 % (vol.)

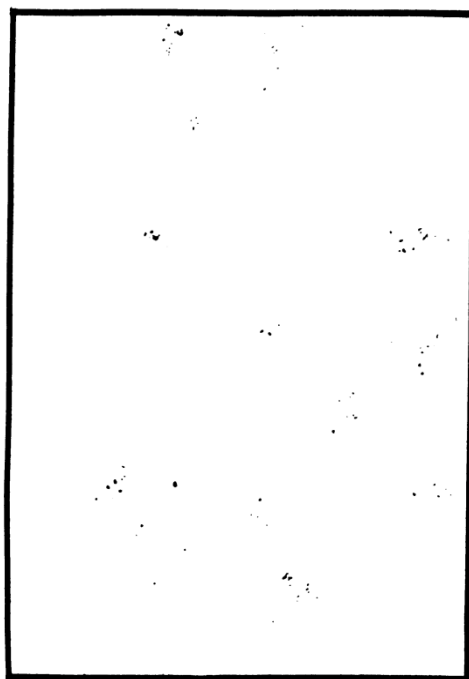


B08 0,6 % (vol.)

Figura II.9 – Porosidade do tipo B, caracterizada com ampliação de 100x, num microscópio ótico [20].



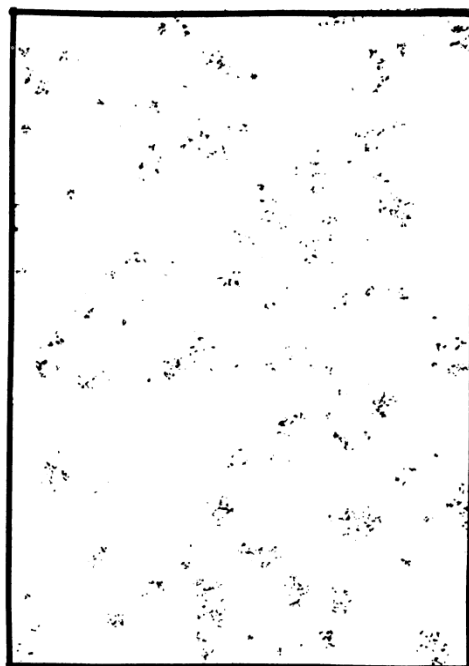
C02



C04



C06



C08

Figura II.10 – Porosidade do tipo C, com ampliação de 100x [20].

A determinação da presença de fase η é feita por ataque químico das superfícies polidas com Murakami (composição do Murakami: 10 g de ferrocianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$) e 10 g de hidróxido de sódio (NaOH) dissolvidos em 100 cm³ de água) durante 10 - 15 s e observação das superfícies atacadas visualmente ou ao microscópio ótico com ampliação de 100 ou 200x, caso estejamos em presença de fase η grosseira, fina ou dispersa.

O controlo da homogeneidade das microestruturas, tamanho e distribuição dos grãos de WC e eventuais lagos de Co, como mostra a figura II.11, é feita através da observação das microestruturas do metal duro ao microscópio ótico com uma ampliação de 1500x e comparação com microestruturas padrão da norma ISO 4505 ou pela experiência do operador de controlo de qualidade. As microestruturas são obtidas por ataque químico com Murakami de superfícies previamente polidas.

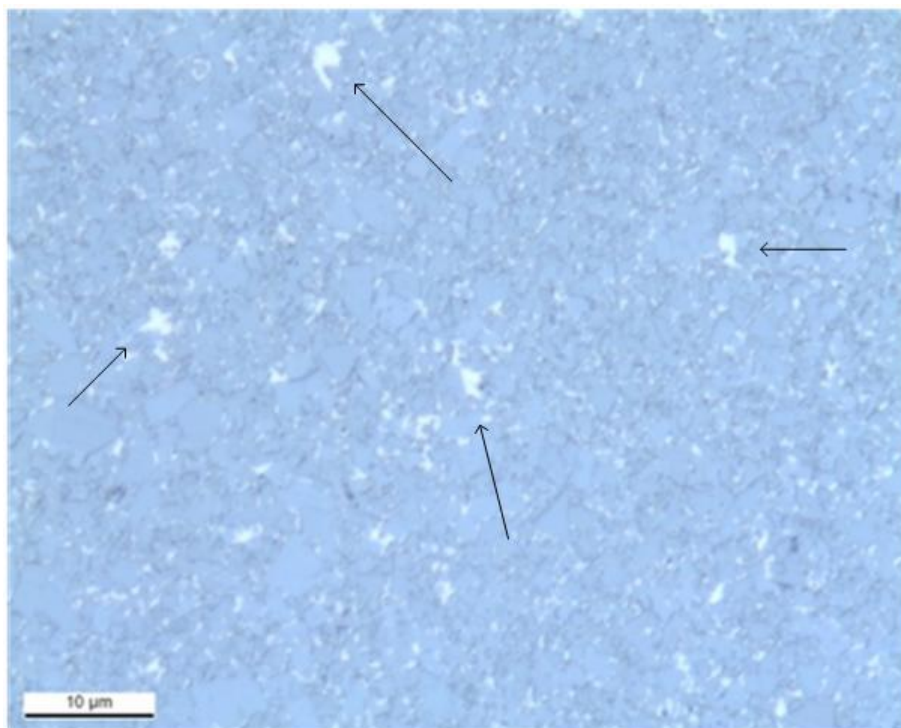


Figura II.11 – Microestrutura com lagos de cobalto [8].

II.2. O processo de atomização

Tipo de atomizadores

A atomização é um processo contínuo de produção de pós secos e granulados a partir da pulverização de suspensões, soluções e emulsões de base aquosa ou orgânica, numa câmara que é percorrida por uma corrente de gás quente e onde a suspensão é pulverizada e seca [21]. De um modo geral, o processo de atomização pode realizar-se em circuito aberto ou fechado.

O movimento das gotículas gerado dentro da câmara pode, em relação ao meio de secagem, dar-se no mesmo sentido (co-corrente), em sentido oposto (contra-corrente) e nos dois sentidos (corrente mista) [22]. Durante a secagem, que ocorre dentro da câmara, estas gotas adquirem rapidamente a forma esférica devido à tensão superficial dos líquidos. A elevada razão entre a área superficial das gotas e o seu volume, permite obter elevadas taxas de evaporação e secagem [23]. A evaporação do líquido das gotículas dá-se em condições controladas de temperatura e de fluxo de gás, originando um pó granulado uniforme com propriedades reprodutíveis e que é continuamente descarregado na base da câmara. Os pós finos produzidos, arrastados com a corrente de gás, são separados do meio de secagem em equipamentos de separação como ciclones, filtros de mangas e precipitadores eletrostáticos [21].

Esta tecnologia é aplicada em muitas indústrias como as dos plásticos, detergentes, corantes, fertilizantes, produtos alimentares, produtos farmacêuticos, cerâmica e metal duro [21]. As condições de operação e a capacidade evaporativa do processo dependem das especificações do granulado e das propriedades do produto a ser fabricado [24]. O granulado deve cumprir requisitos precisos de tamanho, distribuição e morfologia de grânulos, densidade aparente, fluidez, resistência mecânica e teor de humidade residual [25].

A forma mais usual dos grânulos cerâmicos atomizados é a esférica e com a forma circular com um furo no centro, tipo “donut”. A figura II.12 mostra as formas mais comuns dos grânulos atomizados obtidos com suspensões de alumina [26].

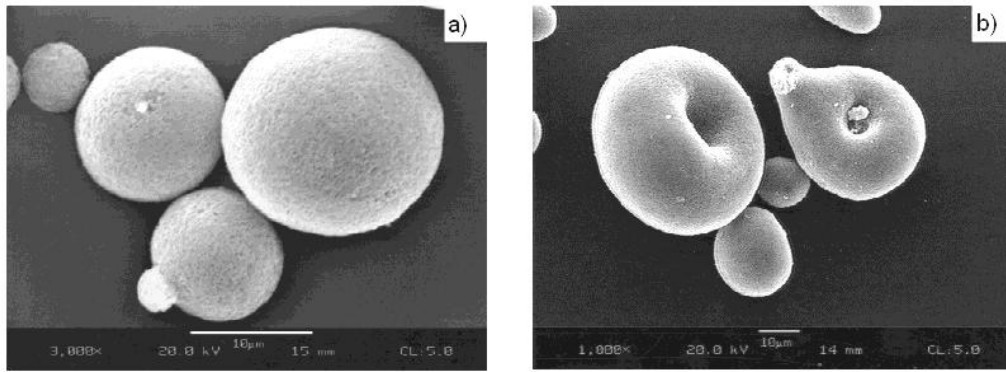


Figura II.12 – Grânulos de alumina (A16SG, Alcoa, Inc., Pittsburg. PA) atomizados com a forma: a) esférica e b) circular com um furo no centro, tipo “donut” [26].

Na configuração de circuito aberto, que se mostra na figura II.13, o meio de secagem é o ar que é aspirado diretamente da atmosfera e é aquecido num queimador ou em resistências elétricas. Entra na câmara de secagem e, antes de ser exausto novamente para a atmosfera, passa num ciclone e num purificador de gás, que é o sistema mais utilizado. Alternativamente ao purificador de gás, pode ser usado um filtro de mangas ou um precipitador eletrostático [21]. Neste tipo de configuração aberta, a utilização de solventes orgânicos e de outros meios de secagem para além do ar, torna o processo inviável dos pontos de vista de segurança, económico e ecológico.

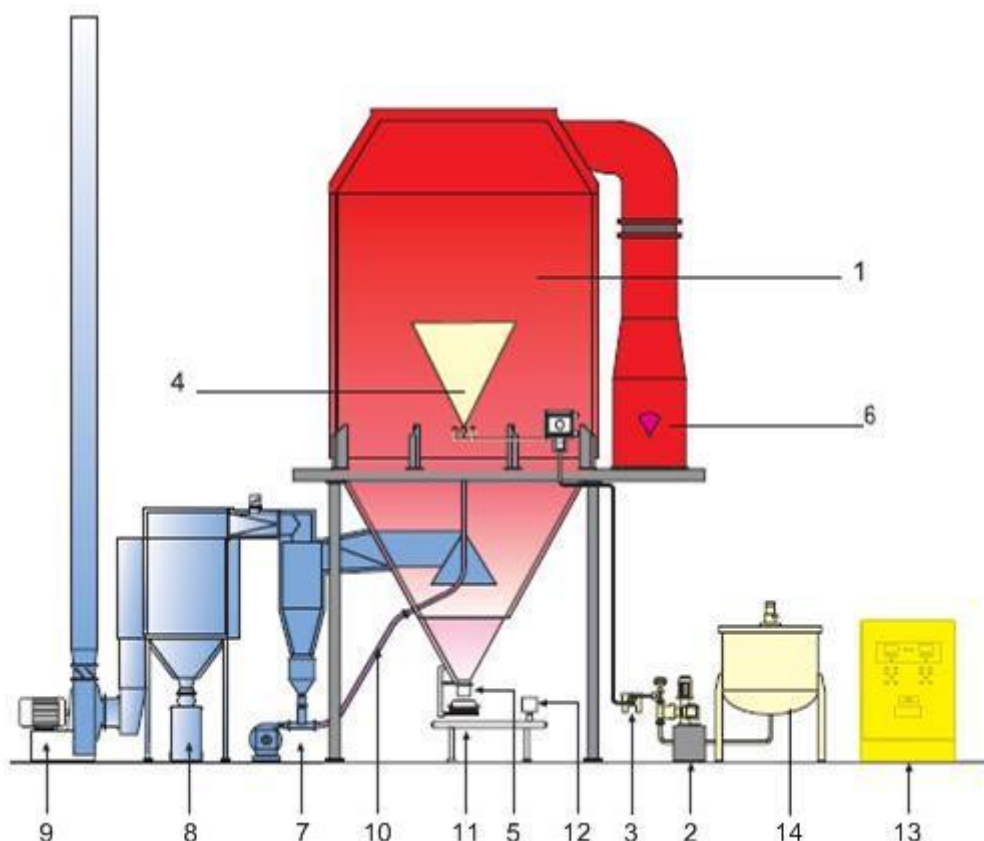


Figura II.13 – Processo de atomização em circuito aberto. 1- Câmara de secagem; 2- Bomba de atomização; 3- Tubo de alimentação; 4- Leque de atomização; 5- Válvula de descarga de pó atomizado; 6- Unidade de aquecimento; 7- Ciclone; 8- Filtro de mangas; 9- Ventilador; 10- Sistema de recuperação de finos; 11- Peneiro; 12- Medidor de humidade residual, 13- Unidade de regulação e controlo, 14- Tanque de armazenamento da suspensão [27].

O processo de atomização em circuito fechado, apresentado na figura II.14, é usado para atomizar suspensões não aquosas, utilizando como meio de secagem gases com uma quantidade residual de oxigénio. O princípio do ciclo fechado é baseado na reutilização contínua do meio gasoso que é normalmente o azoto e na recuperação total do solvente orgânico das suspensões. As suspensões de metal duro, constituídas por partículas de carbonetos, ligantes metálicos, parafina e solventes orgânicos, nomeadamente acetona, metanol, hexano ou etanol, são atomizadas por este processo [28].

Os sistemas fechados de atomização trabalham com pressões ligeiramente acima da pressão atmosférica e estão equipados com sensores e controladores de pressão e temperatura. A quantidade de O_2 no gás de secagem é monitorizada continuamente por um medidor de oxigénio. A temperatura do gás de secagem à entrada do dispersor depende do tipo de líquido da suspensão a evaporar. O pó granulado é recolhido na base da câmara de atomização e as partículas finas que são arrastadas pela corrente gasosa

para fora da câmara são recolhidas num ciclone. O gás de exaustão de secagem passa por um condensador onde o vapor do meio orgânico é condensado. O gás é aquecido novamente de forma indireta num permutador de calor a óleo, antes de entrar novamente na câmara de secagem [28].

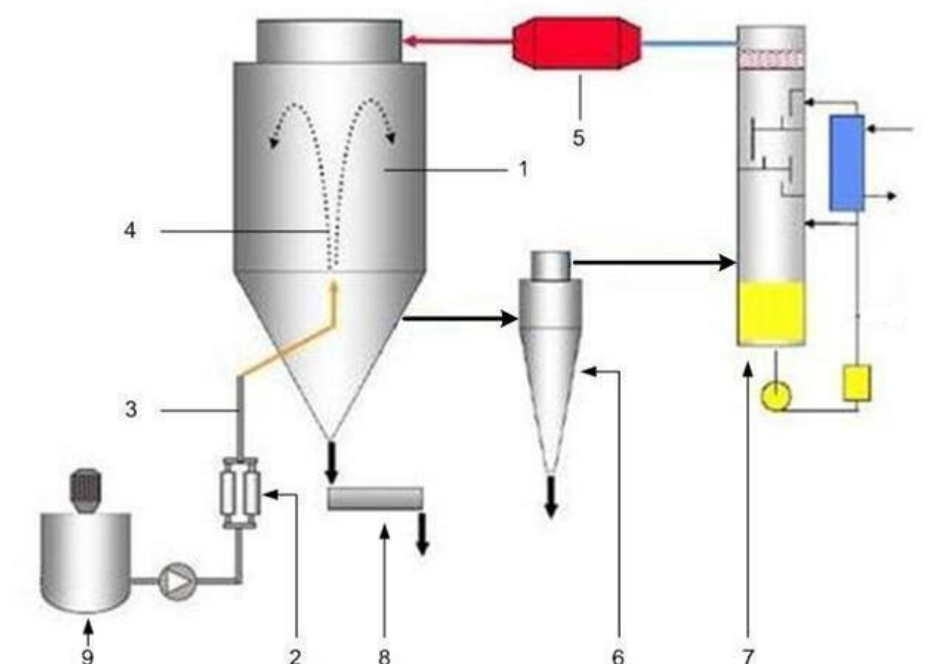


Figura II.14 – Processo de atomização em circuito fechado. 1- Câmara de secagem; 2- Bomba de atomização; 3- Tubo de alimentação; 4- Leque de atomização; 5- Permutador de calor; 6- Ciclone; 7- Condensador; 8- Peneiro; 9- Tanque de armazenamento da suspensão [29].

O operador do processo de atomização pode ter influência direta nas seguintes variáveis [30]:

- temperatura do gás de secagem à entrada da torre: temperatura do meio de secagem que entra em contacto com a dispersão das gotículas. A temperatura do gás determina a sua aptidão à secagem das gotículas e tem influência na velocidade da remoção do líquido. O aumento da temperatura à entrada da torre significa uma maior eficiência térmica na operação de secagem;
- fluxo do gás de secagem: é a quantidade de gás de secagem fornecido ao sistema que determina o grau de secagem dos grânulos atomizados;

- regulação do dispositivo de pulverização. O aumento da energia empregada na pulverização (rotação, bico de pressão ou bico pneumático) vai originar dispersões de gotículas mais finas mantendo a mesma taxa de alimentação.

Estas variáveis principais influenciam:

- a temperatura dos gases à saída da torre;
- o tamanho médio da dispersão das gotículas;
- a eficiência da secagem; e
- as propriedades físicas do pó atomizado (morfologia dos grânulos e teor de humidade residual).

Pulverização

Durante a atomização, a formação do pulverizado em forma de leque com condições ótimas para a evaporação é a etapa mais importante do processo. Durante a pulverização, 1 m³ de suspensão é dividida em aproximadamente 2×10^{12} gotículas com diâmetro uniforme de 100 µm e uma área de superfície total acima de 60000 m² [21]. O tipo e a eficiência da pulverização dependem de parâmetros do secador, como a dimensão da câmara de secagem, da temperatura do meio de secagem, do tempo de residência, do tempo de evaporação e da eficiência da secagem. Dependem também das propriedades a obter no granulado, como o seu teor de humidade residual, densidade, tamanho e distribuição de tamanhos dos grânulos constituintes do pó atomizado.

Os dispositivos usados para pulverizar a suspensão são vários e podem ser classificados em função do modo como a energia é fornecida à suspensão para formar o leque de atomização. Os dispositivos mais comuns para esse efeito são os pulverizadores rotativos, que empregam energia centrífuga, os bicos pneumáticos, que utilizam a energia cinética, e os bicos de pressão centrífugos, que empregam pressão. Os bicos ultrassónicos são menos comuns e utilizam a vibração ultrassónica [23].

Os pulverizadores rotativos são normalmente aplicados do topo da câmara de secagem, como mostra a figura II.15.

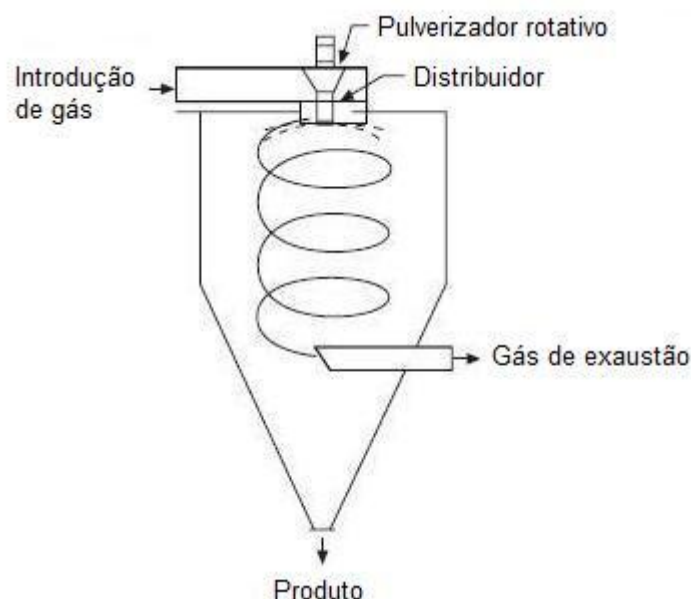


Figura II.15 – Configuração da atomização numa câmara de secagem equipada com um pulverizador rotativo [31].

A suspensão é bombeada a baixa pressão para um distribuidor existente no topo da câmara que a encaminha para o centro de um disco ou de uma caixa que roda a velocidade elevada. Quando a suspensão entra em contacto com a superfície em movimento é acelerada em direção à sua periferia, desintegrando-se e formando a dispersão de gotículas devido ao atrito com o meio de secagem [23].

A utilização destes dispositivos não necessita de bombas muito sofisticadas porque trabalham com baixas pressões de alimentação e não são suscetíveis de entupimentos. No entanto, não trabalham convenientemente com suspensões muito viscosas e requerem câmaras de atomização mais largas. A eficiência da atomização por rotação depende da velocidade periférica do disco ou caixa, da taxa de alimentação da suspensão e das propriedades da suspensão (densidade, viscosidade e tensão superficial).

Quando é utilizado o pulverizador rotativo de disco, a energia centrífuga máxima que é transmitida à suspensão dá-se na periferia do disco, antes de ser expulsa para o meio de secagem. Para evitar o deslizamento da suspensão sobre a superfície do disco, a maior parte dos discos são equipados com alhetas radiais que vão ancorar o líquido e permitir que alcance maior velocidade periférica e maior eficiência de atomização [21].

Os atomizadores rotativos de caixa cilíndrica são utilizados mais frequentemente do que os discos. Ao contrário dos discos simples, as caixas são constituídas por

diversos canais radiais ou curvos que impedem o deslizamento transversal do líquido. A figura II.16, mostra a forma deste dispositivo de atomização [21].

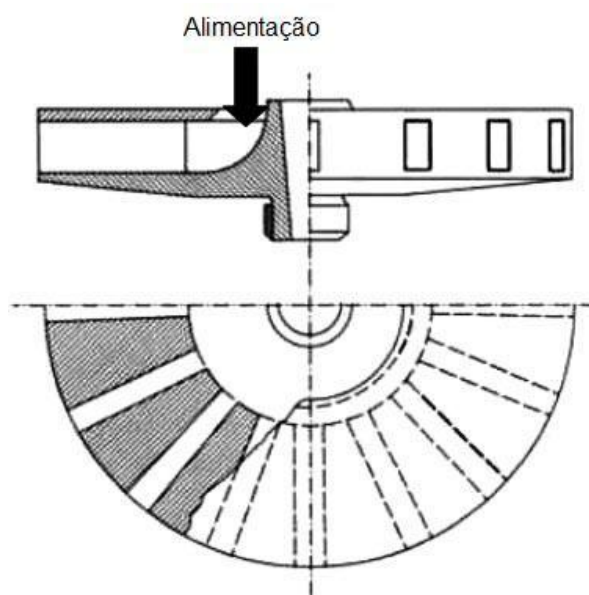


Figura II.16 – Caixa cilíndrica [30].

Este tipo de atomização produz dispersões de pós bastante homogêneas com tamanho médio compreendido entre 30 e 120 μm [21]. O tamanho médio do granulado aumenta com o aumento da taxa de alimentação, com o aumento da viscosidade e com a diminuição da velocidade de rotação e diâmetro do disco [23].

Os bicos pneumáticos são também conhecidos como bicos bi-fluido. O princípio de operação é baseado na pulverização da suspensão que é descarregada numa forte corrente de gás que dá lugar a elevadas forças de atrito sobre a superfície da suspensão e a desintegram numa nuvem de gotículas. Este processo de desintegração do líquido numa corrente gasosa dá-se em duas etapas: na primeira, o filme de líquido é partido em filamentos e gotas grandes e, na segunda, a atomização é completada através da quebra destas gotas grandes em gotas mais pequenas [32]. Na figura II.17 apresentam-se as duas configurações do bico pneumático, dependentes da mistura da alimentação com o gás, a ser realizada fora ou dentro do bico.

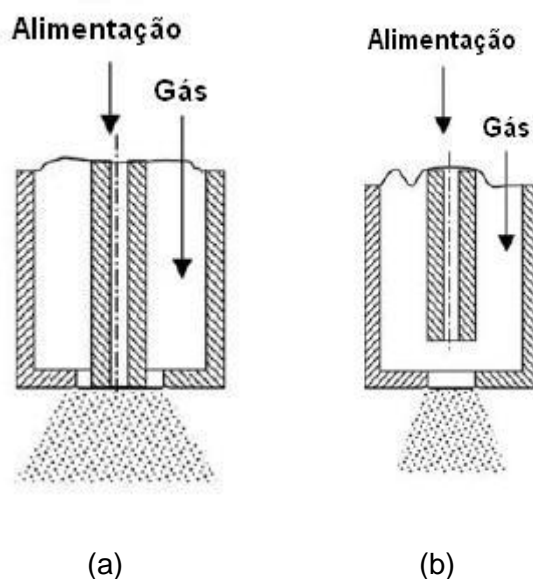


Figura II.17 – Bico de atomização pneumático: (a) mistura externa e (b) mistura interna [33].

No caso do bico de atomização pneumático, em que a mistura é externa, (figura II.17 (a)) o gás comprimido entra em contacto com a suspensão fora do bico logo a seguir à sua extremidade, no ponto de colisão central resultante do cruzamento das correntes de gás. Este contacto dá origem à pulverização da suspensão na corrente gasosa. Apesar de ser raramente utilizada, também é possível realizar a mistura da suspensão com a corrente gasosa dentro do bico, como mostra a figura II.17 (b). Esta solução, apesar de apresentar maior eficiência energética e originar um granulado mais uniforme, tem no entanto, maiores dificuldades operacionais e não tem a versatilidade da anterior em que se pode variar de modo independente a taxa de alimentação da suspensão e da corrente gasosa [30].

As correntes de gás mais utilizadas são o ar comprimido e o vapor de água. Gases como o N_2 são utilizados em sistemas de atomização em ciclo fechado [33].

As dispersões obtidas apresentam um tamanho médio de gotícula compreendido entre 10 e 200 μm , dependendo da viscosidade da suspensão e da pressão de gás utilizada [34]. As dispersões obtidas a partir de suspensões pouco viscosas são homogéneas e possuem um tamanho médio de gotícula baixo. As dispersões realizadas a partir de suspensões mais viscosas produzem um tamanho médio de gotícula maior mas a homogeneidade da dispersão diminui. Este sistema de atomização tem um custo inicial baixo mas torna-se muito dispendioso em operação devido aos consumos de ar, azoto ou vapor [33].

O funcionamento do bico de pressão centrífugo é baseado na conversão da energia contida no líquido pressurizado em energia cinética imprimida ao líquido em movimento helicoidal. Para realizar a pulverização, a energia fornecida ao bico (E_p), necessária para a pulverização, tem de superar as propriedades físicas do líquido e o atrito com o meio gasoso onde é descarregado. E_p é expressa pela equação [21]:

$$E_p = 0,98 Q \Delta P \text{ (kW)}$$

em que Q é o fluxo ou vazão da suspensão em m^3/h e ΔP é a queda de pressão em Pa.

Para melhor se entender o funcionamento do bico de pressão centrífugo, que é o envolvido neste trabalho, apresenta-se na figura II.18 o pulverizado típico que é obtido durante a pulverização de etanol. Neste caso, o meio de secagem é o azoto e desloca-se em contracorrente em relação ao movimento ascensional do pulverizado.

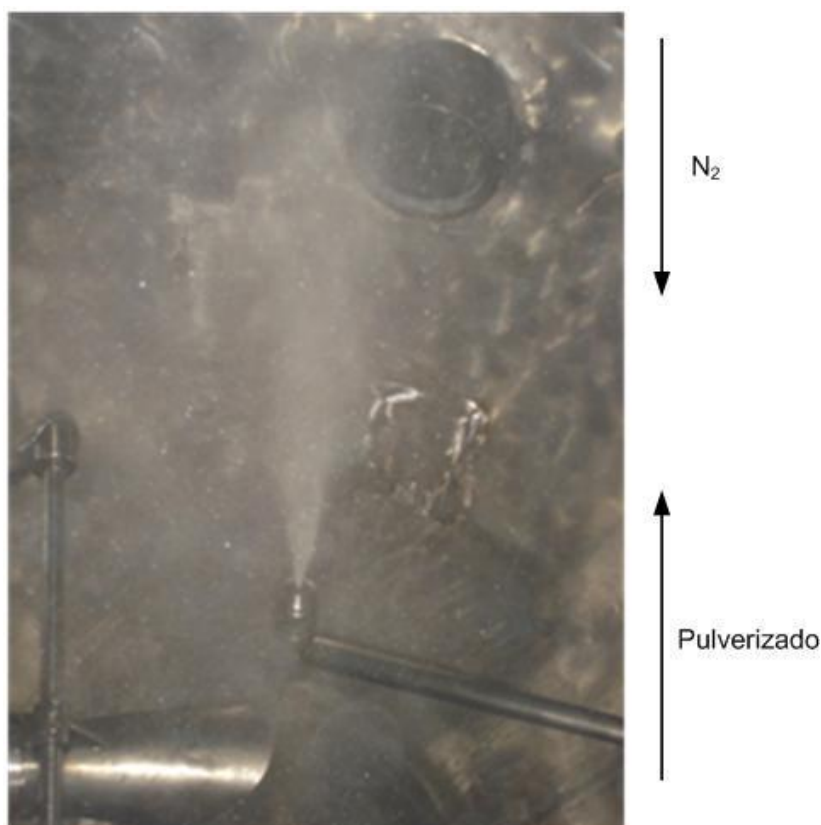


Figura II.18 – Pulverização de etanol com um bico de pressão centrífugo.

Como se pode observar, a dispersão de gotículas tem a forma cônica, simétrica em relação ao eixo do bico e um ângulo bem definido à sua saída. À medida que a dispersão se afasta do bico, o ângulo diminui e fica menos definido devido ao fluxo

contra-corrente do gás de secagem no movimento helicoidal ascensional da nuvem de gotículas.

Na figura II.19 está representado um corte transversal de um bico de pressão centrífugo e as suas partes constituintes.

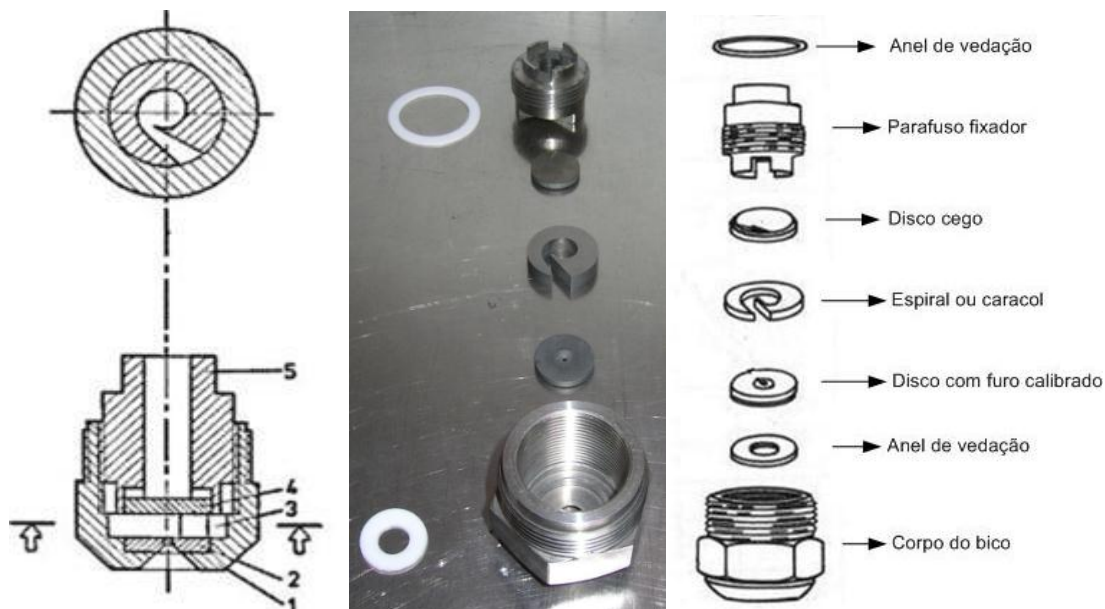


Figura II.19 – Bico de pressão centrífugo. 1 - Corpo do bico; 2 - Disco com furo calibrado; 3 - Espiral ou caracol; 4 - Disco cego; 5 - Parafuso fixador [35].

O disco com o furo calibrado e a espiral são introduzidos dentro do corpo do bico juntamente com um anel de vedação. O disco cego é aplicado na extremidade do parafuso fixador que vai enroscar no corpo do bico e pressionar o caracol e o disco com o furo calibrado contra o anel de vedação e o corpo do bico, fixando as peças. A figura II.20 mostra as etapas da montagem do bico de atomização. O conjunto é posteriormente apertado na extremidade da lança de atomização que posiciona o bico dentro da câmara de atomização.



Figura II.20 – Etapas da montagem do bico de atomização.

O fluido é introduzido sob pressão no bico de atomização, através do furo do parafuso fixador, e é direcionado pelo disco cego para a entrada do caracol ou espiral, como se mostra na figura II.21.



Figura II.21 – Representação da entrada do fluido e do movimento de rotação dentro do caracol [21].

Ao contornar a espiral, a suspensão desenvolve um movimento de rotação que vai originar o cone de filme líquido à saída do furo calibrado, como mostra a figura II.22. O centro do orifício fica vazio e é apenas preenchido junto à periferia em resultado da rotação do líquido [21].

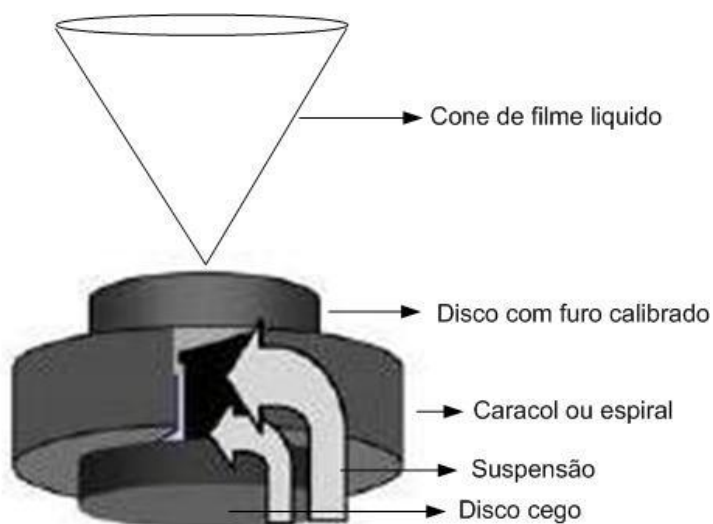


Figura II.22 – Representação da formação do cone de filme líquido [36].

A velocidade do filme à saída do furo calibrado, representada geometricamente na figura II.23, tem uma componente ($V_{ax.}$) de velocidade axial e uma componente ($V_{tang.}$) de velocidade tangencial, resultante da rotação da suspensão na espiral. A velocidade resultante ($V_{res.}$) é dada pela expressão [21]:

$$V_{res.} = (V_{tang.}^2 + V_{ax.}^2)^{1/2}$$

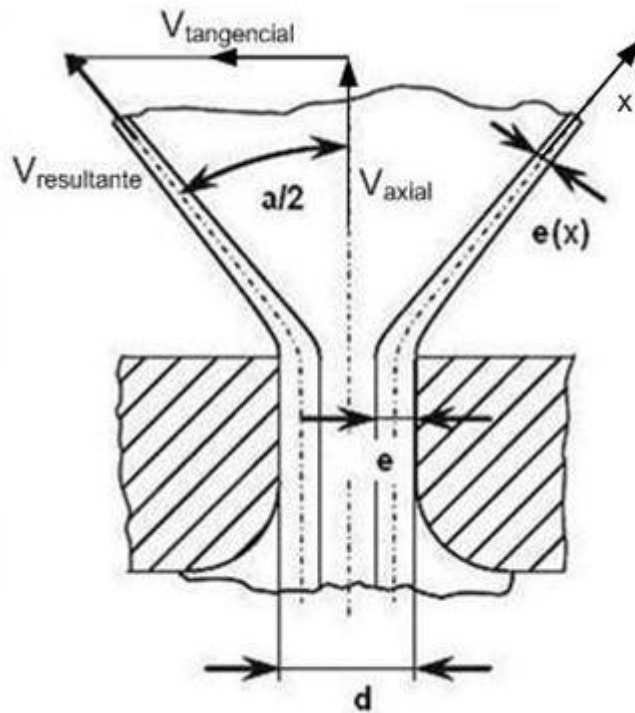


Figura II.23 – Representação geométrica da velocidade do filme de líquido (cone líquido) à saída do orifício do bico de pressão centrífuga. “d” é o diâmetro do orifício do bico, “e” a espessura do filme de líquido dentro do orifício, “e(x)” a espessura em função do comprimento do filme x, “a” o ângulo da dispersão, $V_{resultante}$ – vetor resultante da velocidade do filme, $V_{tangencial}$ – vetor tangencial da velocidade do filme e V_{axial} – vetor axial da velocidade do filme [37].

A velocidade de rotação da suspensão depende da espessura do caracol: quanto mais fina é a espiral, maior é a componente de velocidade tangencial do cone de filme líquido e maior é o ângulo da dispersão. O diâmetro do vazio gerado no furo calibrado é maior, o cone de filme líquido é mais fino e a dispersão de gotículas é mais aberta. O

aumento da rotação da suspensão origina uma diminuição da capacidade de descarga e uma diminuição do tamanho médio das gotículas [21].

O aumento do furo calibrado vai aumentar o ângulo da dispersão e a quantidade de suspensão pulverizada.

A espessura estabelecida para a espiral pode variar desde 0,8 até 8,7 mm e o diâmetro do furo calibrado desde 0,6 até 4 mm [38]. A tabela II.3 mostra como varia o ângulo da dispersão com a espessura do caracol e com o diâmetro do furo calibrado para uma pulverização com água. Esta tabela mostra também como varia a capacidade de descarga, em litros por hora, com a pressão.

Tabela II.3 – Tabela (resumida) de classificação do bico de pressão centrífugo para pulverização com água [38].

Espessura da espiral (mm)	Diâmetro do furo (mm)	Ângulo da pulverização (°)	Litros por hora para uma determinada pressão (kg/cm ²)			
			7	14	21	35
1,3	1,0	75	31,2	44,2	54	68,5
1,9		65	42,8	60,5	74	96
3,8		50	60	85,5	105	134
3,9		45	71,5	101	123	160
1,9	1,3	70	60	85,5	105	134
2,7		65	71,5	101	123	160
3,8		55	84	119	146	187
1,3	1,4	80	42,8	60,5	74	96
3,9		50	107	151	185	240
5,8		45	130	184	225	294
1,9	1,7	75	84	119	146	187
3,8		65	119	168	206	267
3,9		55	143	202	248	321
5,8		50	178	252	308	400

A capacidade de descarga do bico, para uma determinada pressão, depende das características da suspensão (viscosidade e densidade), e da geometria do bico de pressão (diâmetro e altura do caracol e diâmetro do furo calibrado). A análise dimensional da descarga estabelece quatro grupos adimensionais independentes que caracterizam o seu comportamento [36]:

$$\left[\frac{Q}{\eta d_c}, \frac{h_c}{d_c}, \frac{d}{d_c}, \frac{\sqrt{\rho \Delta p d_c}}{\eta_\infty} \right]$$

Q é o caudal mássico (kg/h), η é a viscosidade da suspensão (Pa.s), η_{∞} é a viscosidade a elevadas velocidades de corte (Pa.s), d_c é o diâmetro do caracol (m), h_c é a altura do caracol (m), d é o diâmetro do furo calibrado (m), ρ é a densidade da suspensão (kg/m³) e Δp é a diferença de pressão (Pa).

A base para a previsão das características da dispersão das gotículas atomizadas segundo o modelo de Dombrowski e Johns (1963) [39], amplamente aceite na literatura, assenta na análise da estabilidade do cone de filme líquido na zona de rutura. Nesta análise é importante o conhecimento da velocidade e espessura do filme na zona de rutura, as propriedades físicas do líquido e o meio de secagem [37].

Existem na literatura vários métodos para a determinação da velocidade e espessura do cone de filme líquido. Walzel (1998) [40] e Schmidt (1999) [41] definiram um número de velocidade φ resultado da razão entre a velocidade do filme líquido V e a velocidade potencial de acordo com a equação [37]:

$$\varphi = \frac{V}{\sqrt{2\Delta p/\rho}}$$

O menor número de velocidade φ_{\min} ocorre quando o vazio gerado no caracol desaparece e a suspensão preenche todo o orifício calibrado. O valor é dado pela seguinte expressão [37]:

$$\varphi_{\min} = \frac{4Q \left[\pi \rho d^2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right]}{\sqrt{2\Delta p/\rho}}$$

O maior número de velocidade φ_{\max} ocorre quando a energia de pressurização é convertida em energia cinética sem perdas [37]. A velocidade do filme líquido é igual à velocidade potencial e

$$\varphi_{\max} = 1$$

O valor aproximado do número de velocidade φ pode ser obtido pela média aritmética dos dois extremos, de acordo com a equação [37]

$$\varphi = \frac{1}{2}(\varphi_{\max} + \varphi_{\min}) = \frac{1}{2}(1 + \varphi_{\min})$$

A partir deste valor é calculado a velocidade do filme líquido V.

A espessura do cone de filme líquido, assumindo uma configuração como a representada na figura II.23, apresenta um valor, ao passar pelo orifício calibrado, dado pela expressão [37]:

$$e = \frac{d}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4Q/\rho}{\pi d^2 V \cos(\frac{\alpha}{2})}} \right)$$

A velocidade do filme é constante e a sua espessura diminui à medida que o cone se desenvolve antes de se desintegrar em gotículas. O seu valor é dado pela expressão [37]:

$$e(x) = \frac{Q/\rho}{\pi V \left[d - e + 2x \sin(\frac{\alpha}{2}) \right]}$$

A coordenada x está orientada na direção da velocidade do filme líquido, como mostra a figura II.23, e a sua origem está localizada no orifício. A espessura é medida normal à direção da velocidade do filme V e o seu valor na zona de desintegração é importante para a determinação do tamanho médio da nuvem de gotículas [37]. A produção do tamanho de gota ideal melhora a secagem e potencia a obtenção das propriedades pretendidas do pó granulado.

A desintegração ou a instabilidade do cone depende das propriedades físicas do fluido e do efeito do atrito no meio gasoso onde é descarregado [37].

As características do pulverizado no meio gasoso onde é descarregado são controladas através dos parâmetros operacionais do bico e através das propriedades da suspensão. O aumento da pressão de atomização P, mantendo os outros parâmetros constantes, vai originar um aumento da descarga da suspensão Q e uma diminuição do tamanho médio das gotículas atomizadas D. A relação aproximada destas variáveis Q e D com a pressão P de atomização é dada pelas expressões seguintes [42]:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{e} \quad \frac{D_2}{D_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{-0,3}$$

Mantendo constante a pressão e aumentando o diâmetro do orifício do bico de pressão, para aumentar a descarga de suspensão, vai originar um aumento do tamanho médio das gotículas atomizadas. A proporção é apresentada a seguir [21]:

$$D \propto \emptyset^2$$

em que D é o diâmetro médio das gotículas atomizadas e \emptyset é o diâmetro do orifício do bico de atomização.

As propriedades da suspensão que mais influenciam as características do pulverizado produzido são a tensão superficial, a viscosidade e a densidade. Para formar gotículas é necessário que a energia fornecida ao bico de atomização supere a tensão superficial do líquido. Um líquido como a água pura, com elevada tensão superficial, é mais difícil de atomizar do que uma suspensão aquosa com tensão superficial mais baixa. O diâmetro das gotículas D está relacionado com a tensão superficial σ através da relação [42]:

$$D \propto \sigma^{0,33}$$

O aumento da viscosidade vai aumentar a quantidade de energia necessária para o seu escoamento, reduzindo a energia disponível para a formação das gotículas, originando assim, gotas maiores. A relação entre estas duas variáveis é dada por [42]:

$$D \propto \eta^{0,25}$$

em que D é o diâmetro médio da gotícula e η é a viscosidade da suspensão (cP).

O aumento da densidade da suspensão ρ origina também um aumento do tamanho das gotículas. A relação aproximada entre estas variáveis é dada por [42]:

$$\frac{D_2}{D_1} = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^{-0,5}$$

Algumas destas variáveis são do processo de atomização e das suspensões e, por isso, podem ser manipuláveis. As variáveis do processo de atomização são: a pressão de atomização, o diâmetro do orifício do bico de pressão e a espessura do caracol. As variáveis das suspensões mais facilmente manipuláveis são a densidade da suspensão e a respetiva viscosidade que dependem do teor em sólidos e da composição do grau (razão WC/Co).

Os granulados obtidos com este bico de atomização apresentam um tamanho médio maior do que o obtido no disco rotativo e no bico pneumático, compreendido entre os valores de 120 e 250 μm [21].

Os bicos ultrasónicos não são tão comuns como os descritos anteriormente. São usados para pulverizar suspensões, normalmente muito viscosas, que não podem ser atomizadas com os pulverizadores convencionais. Para atomizar, é aplicado um sinal elétrico com elevada frequência a dois eléctrodos posicionados entre dois transdutores piezoelétricos causando vibração que é propagada e amplificada num bico de titânio. O bico vibra à frequência ultrassónica e atomiza a suspensão. Uma vantagem direta destes bicos é a sua auto-limpeza. A utilização deste dispositivo permite um elevado controlo sobre o tamanho das partículas atomizadas e assegura uma distribuição apertada do tamanho de gota. O tamanho da gota é dependente da frequência do bico e mantém-se constante a essa frequência. A alimentação do bico é realizada a baixa velocidade [30].

Forma das câmaras de atomização

A forma mais frequente das câmaras de atomização é a cilíndrica convergindo para a base em forma de cone para uma recolha mais fácil do pó atomizado. A seleção do tipo de secagem (sistema de contacto ar - dispersão de gotículas) e do tipo de atomizador (pulverizador) é dependente das propriedades das suspensões e das propriedades que se desejam do produto seco [30].

Considerando a altura h e o seu diâmetro \emptyset , as câmaras de atomização podem ser divididas em grandes e pequenas. As câmaras grandes são caracterizadas pela razão $h/\emptyset > 5:1$. As câmaras pequenas normalmente têm uma razão $h/\emptyset = 2:1$. Uma especificação importante das câmaras de atomização é a distribuição ou perfil das temperaturas ao longo da câmara e o movimento da dispersão das gotículas dentro da câmara. As gotículas maiores devem ter um tempo suficiente para secar antes de atingirem as paredes da câmara. As gotas mais pequenas secam imediatamente após o contacto com o ar de secagem e as partículas sólidas resultantes são arrastadas na

corrente gasosa. As partículas maiores, que possuem maior quantidade de movimento, deslocam-se no seio do gás de secagem. Ao longo do trajeto percorrido, as gotas perdem parte significativa da sua massa por evaporação, diminuindo a sua velocidade até caírem na base da câmara de atomização. As gotas muito grandes possuem um grande momento e escapam ao vórtice do gás de secagem, embatendo na parede da câmara ainda húmida. Nestas circunstâncias podem ocorrer depósitos de material dentro da câmara [30].

Contacto entre a dispersão de gotículas e o gás de secagem

Este sistema refere a orientação mútua da corrente gasosa de secagem e do sentido da pulverização (um em relação ao outro). Existem três tipos de sistemas: secador co-corrente, secador contra-corrente e secador de corrente mista [23].

No secador co-corrente, a entrada do gás de secagem e o pulverizador (que neste caso é comum ser o pulverizador rotativo) são posicionados no topo da câmara de atomização. A figura II.24 mostra a forma como o meio de secagem e o pulverizado se orientam dentro da câmara de secagem.

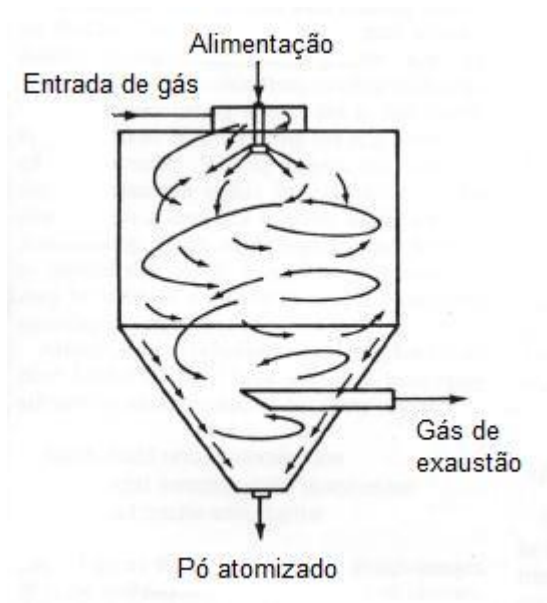


Figura II.24 – Secador co-corrente [23].

As gotas deslocam-se em direção à base da câmara juntamente com a corrente do gás de secagem e neste trajeto dá-se a sua secagem. O pó atomizado seco é recolhido na base da câmara. Esta disposição permite que as gotículas geradas estejam

sujeitas logo de imediato à temperatura mais elevada do gás de secagem que entra na torre. À medida que as gotas vão evaporando, vão estando em contacto com as temperaturas mais baixas e ambientes mais húmidos, não contribuindo assim para o aumento da temperatura da superfície das partículas, ficando o pó já seco submetido a um ambiente de menor temperatura. Nestes secadores podem ser utilizados os pulverizadores rotativos e os de bico de pressão. A escolha deverá ter em atenção as dimensões da câmara e as propriedades pretendidas do pó. Quando se utilizam atomizadores rotativos, existe no entanto, um grande número de partículas húmidas que atingem as paredes mesmo com câmaras largas. Em ambiente industrial, as câmaras de secagem em co-corrente são mais comuns na secagem de cerâmicos e produtos alimentares sensíveis à temperatura, como produtos lácteos. Neste tipo de câmaras há duas hipóteses de entrada do gás de secagem na torre. A primeira é a partir de um dispersor em forma de vórtice que pode ser utilizado com qualquer atomizador (bico ou disco). A segunda é a partir dum dispositivo que permite um fluxo laminar que é utilizado apenas com atomizadores de bico de pressão [21].

Os secadores contra-corrente possuem a entrada do gás de secagem no sentido oposto à trajetória descendente da dispersão das gotículas, como mostra a figura II.25.

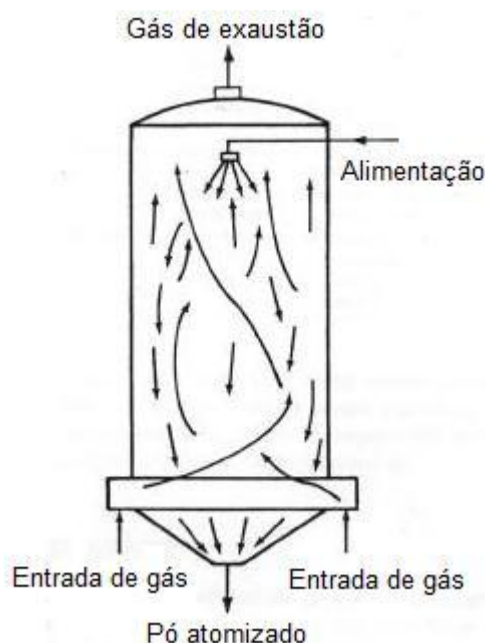


Figura II.25 – Secador contra-corrente [23].

A pulverização da suspensão ocorre na direção da base da câmara e a entrada de gás é realizada pela base. Neste caso, imediatamente a seguir à atomização, as gotículas ficam expostas a temperaturas mais moderadas, uma vez que o meio de

secagem já percorreu a maior parte do seu percurso e já arrefeceu. As gotículas com a maior quantidade de líquido entram em contacto com o gás de secagem com temperatura mais baixa e terminam a secagem num ambiente de maior temperatura. Neste tipo de secagem, a temperatura final do produto atomizado é maior do que a temperatura do gás exausto. Os detergentes e os sabões (pouco sensíveis à temperatura) são normalmente secos desta forma e os granulados obtidos são porosos e com baixa densidade aparente. Embora estes secadores comportem qualquer dispositivo de atomização (disco ou bico de pressão), os mais utilizados são os bicos de pressão. A forma como o gás de secagem percorre o interior da câmara é semelhante à das câmaras co-corrente. A intensidade e a pressão do gás de secagem à entrada da torre é, no entanto, maior [21].

Nos secadores de corrente mista, a dispersão de gotículas está sujeita às duas orientações do fluxo (co-corrente e contra-corrente) durante o seu trajeto dentro da câmara de atomização. Como mostra a figura II.26, o fluxo de gás dá-se num sentido enquanto o produto atomizado desce. A pulverização da suspensão é realizada no sentido do dispersor, em contra-corrente com o fluxo do gás de secagem. Com o decorrer da secagem, as gotículas/partículas vão perdendo velocidade até que invertem a trajetória passando a deslocar-se no mesmo sentido do gás de secagem [21].

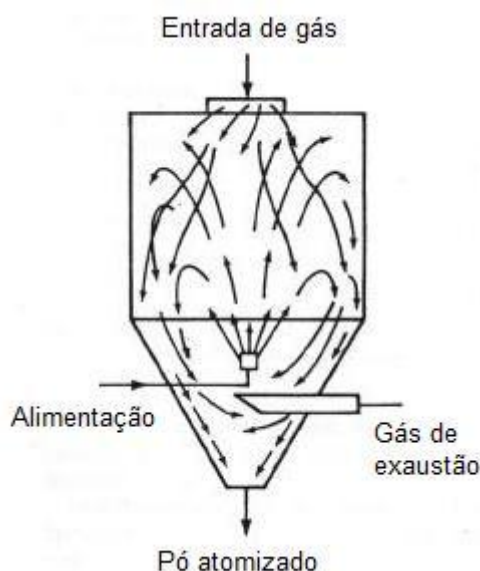


Figura II.26 – Secador de corrente mista [21].

Os pulverizadores mais utilizados, nestes secadores, são os bicos de pressão centrífugos e pneumáticos. O tipo de dispersão produzida, que é em forma de repuxo,

permite às gotículas descreverem trajetórias mais longas e com maior tempo de secagem em câmaras de secagem pequenas.

Secagem das gotas

Logo que se forma a dispersão de gotículas no seio do meio de secagem, o calor é transferido por convecção para as gotículas. A curva de evaporação do líquido da gota atomizada dentro da câmara de secagem é apresentada na figura II.27.

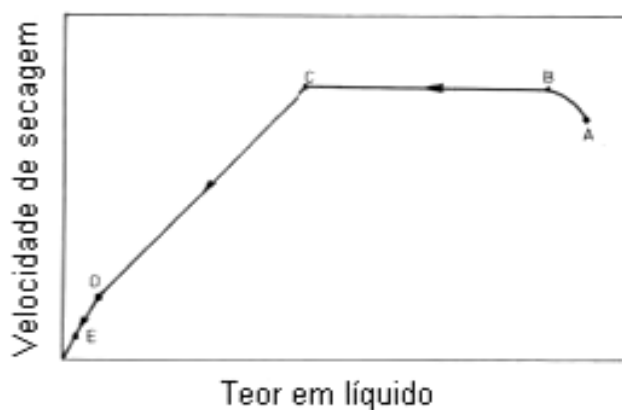


Figura II.27 – Curva de evaporação de uma gota atomizada dentro da câmara de secagem [21].

Assim que entra na câmara de secagem, a gota atinge a taxa máxima de evaporação (curva A-B). Esta elevada taxa de evaporação mantém-se constante (curva B-C) enquanto houver abastecimento (ou migração) de líquido do interior para a superfície da gota suficiente para a manter saturada. A temperatura da gota nesta fase é baixa e constante. A duração deste estágio depende da quantidade de líquido que constitui a gota, da viscosidade do líquido e da temperatura e humidade do gás de secagem. No ponto C, a superfície da gota não consegue manter-se saturada e a taxa de evaporação começa a diminuir (curva C-E) e, neste período, a temperatura da gota aumenta à medida que a taxa de evaporação diminui. No ponto D, toda a superfície está seca e a taxa de evaporação continua a decrescer à medida que a frente de secagem avança para o interior da gota. A remoção do líquido do interior da gota é função da permeabilidade da crosta formada à superfície das partículas [21,23].

Durante a evaporação, o volume das gotículas diminui e a sua forma está sujeita a modificações. Podem ocorrer adesões e deformações das gotículas devido a fluxos do meio de secagem muito turbulentos ou distribuições anormais de temperatura e humidade do gás de secagem ao longo da câmara de secagem.

Morfologia dos grânulos

A microestrutura dos grânulos formados durante a secagem no processo de atomização pode apresentar duas formas limite. A primeira forma é de um granulado oco, constituído por uma crosta exterior e uma cavidade interna. A outra forma corresponde a um grânulo denso, com uma densidade constante desde o interior até à superfície exterior [25]. A figura II.28 mostra os dois mecanismos da formação dos grânulos densos a) e ocos b) durante a secagem.

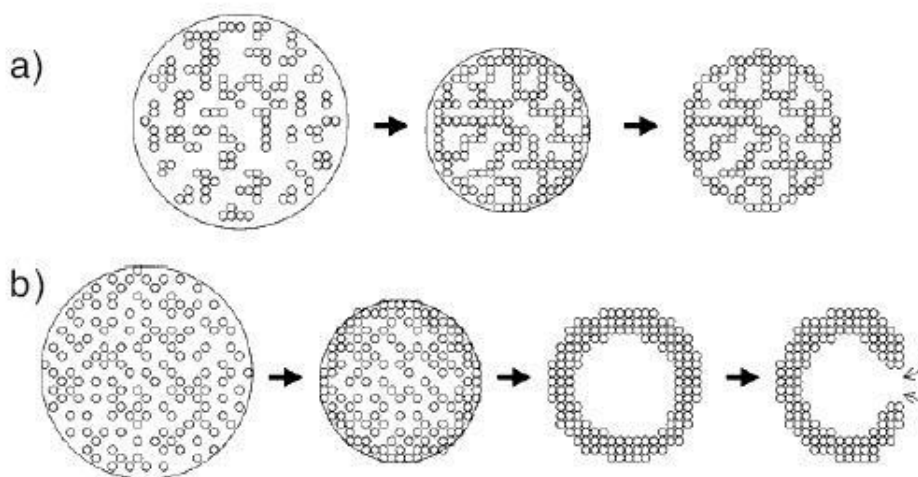


Figura II.28 – Modelo da formação dos grânulos densos a) e ocos b) [25].

A ocorrência destes dois tipos de grânulos depende fundamentalmente da reologia das suspensões, da sua concentração de sólidos e da velocidade de secagem das gotículas no seio da câmara de atomização. Para suspensões pouco concentradas e velocidades de secagem elevadas, a evaporação do solvente ocorre rapidamente à superfície das gotículas formando-se uma camada superficial sólida densa por migração das partículas sólidas do interior das gotículas para a sua superfície, conforme mostra o modelo da formação dos grânulos ocos da figura II.28. O granulado resultante é oco e eventualmente fraturado por efeito posterior de aumento da pressão interna de vapor no interior do vazio que se forma e consequente explosão do grânulo. Neste caso, o

tamanho do grânulo resultante é pouco inferior ao tamanho da gotícula do pulverizado que se forma porque a contração do grânulo, durante a secagem, para quando se forma a película sólida superficial [21,25].

Para suspensões muito concentradas em sólidos, mesmo para velocidades de secagem elevadas, o movimento das partículas no seio das gotículas de suspensão é inibido durante a evaporação do solvente, movendo-se a frente de secagem no sentido do centro do grânulo através da rede porosa sólida que se forma, como mostra o modelo da formação dos grânulos densos da figura II.28. Os grânulos finais resultantes são mais densos do que os anteriores e sem vazios no seu interior [23].

Nos sistemas cerâmicos, as suspensões pouco concentradas ou com uma elevada estabilidade coloidal e baixas tensões de cedência dão normalmente origem à formação de grânulos ocos. Este tipo de grânulos é uma consequência da formação inicial de uma película sólida superficial densa resultante da liberdade que as partículas sólidas têm em se movimentar e empacotar na frente de secagem e formar a referida película superficial densa que impede a posterior contração do grânulo. A formação de grânulos ocos pode ser evitada nestes sistemas cerâmicos se as suspensões possuírem uma concentração em sólidos e tensões de cedência ao corte muito elevadas. Nestes sistemas é, no entanto, relativamente fácil controlar as propriedades e a concentração em sólidos das suspensões por efeito de desfloculantes [26].

A figura II.29 mostra o aspeto interior de grânulos densos e de grânulos ocos.

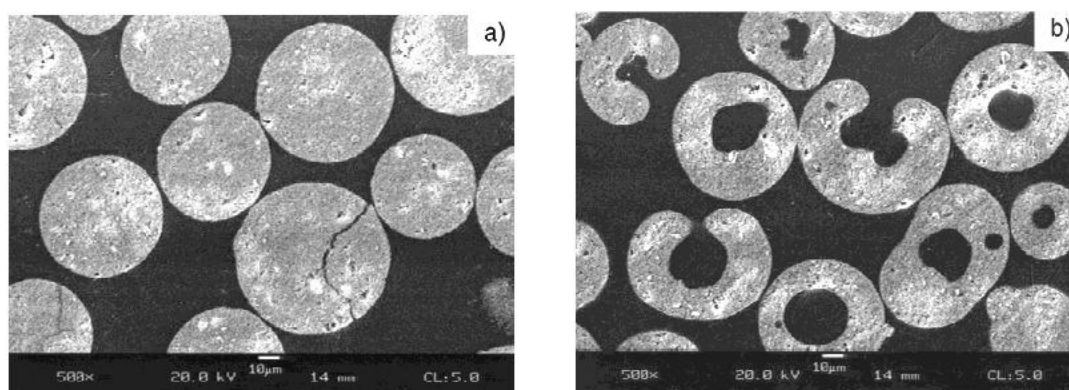


Figura II.29 – Fotomicrografia de secções transversais polidas de grânulos de alumina (A16SG, Alcoa, Inc., Pittsburg. PA) com tamanho entre 53 e 75 µm: a) grânulos densos e b) grânulos ocos [26].

Estão descritos na literatura quatro mecanismos possíveis para a formação de grânulos ocos [21,23]:

1. Formação de uma crosta com baixa permeabilidade em toda a superfície da gota. A redução da taxa de evaporação permite que a temperatura da gota aumente e o líquido retido dentro da gota vaporize e pressione a crosta que, eventualmente, pode fraturar.
2. O líquido constituído por sais solúveis migra para a superfície da gota onde evapora e os sais cristalizam.
3. O líquido, ao migrar do interior das gotículas para manter a superfície saturada, arrasta consigo os sólidos insolúveis empilhando-os à sua superfície e deixando o interior vazio após evaporação do líquido.
4. A presença de ar misturado na suspensão, que é incorporado nas gotas e permanece no granulado seco.

A formação de granulados ocos tem como consequência direta a produção de pós atomizados com baixa densidade aparente e baixa resistência mecânica. As principais dificuldades de produção relacionadas com a utilização deste tipo de granulados são as associadas ao enchimento das cavidades das matrizes durante a prensagem, sendo necessárias alturas maiores de enchimento para se obter uma determinada altura de compacto (razões de compressão mais elevadas), e as diferenças de densidade acentuadas que se obtêm nos prensados e as consequentes retrações elevadas e diferenciais que podem resultar em empenos e até na fratura dos componentes durante a sinterização [23].

Atomização de suspensões de metal duro

A preparação de granulados de metal duro está sujeita a grande secretismo. Existem apenas alguns artigos gerais e patentes sobre esta matéria, que dão algumas indicações gerais que se apresentam a seguir. Sobre o sistema e no desenvolvimento não é conhecida nenhuma publicação.

As suspensões de metal duro são constituídas por carbonetos, ligantes metálicos, parafina, e um líquido que é introduzido na moagem. Os líquidos mais utilizados são acetona, etanol, hexano e metanol. Estas suspensões são pulverizadas com um bico de pressão centrífugo entre 6 e 15 bar. O bico de pressão é aplicado na parte cônica da câmara de atomização através de uma lança de atomização e a dispersão de gotículas é seca num sistema de corrente gasosa mista em circuito fechado. A alimentação do bico de pressão pode ser realizada a partir de um tanque (misturador) aberto com bomba que

vai fazer a pressurização da suspensão no bico de atomização ou através de um tanque pressurizado, ligado diretamente à lança de atomização [21,28].

A pulverização das suspensões deve decorrer sem interrupções e com uma pressão constante para que a qualidade dos granulados produzidos seja uniforme e as paredes da câmara se mantenham livres de depósitos de pó. As suspensões deverão possuir uma viscosidade constante e bem controlada com um teor máximo em sólidos situado no intervalo de 75 – 80 % em peso. Os granulados obtidos apresentam uma distribuição de tamanho típica como a apresentada na figura II.30 [28].

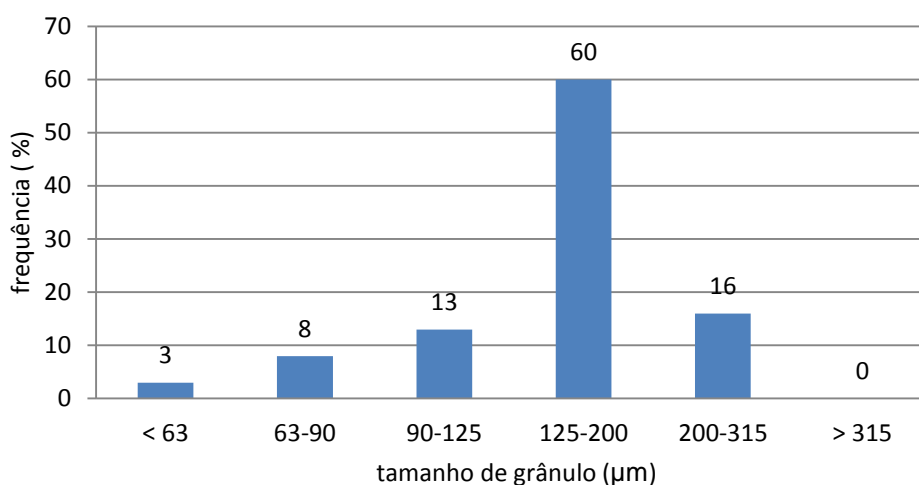


Figura II.30 – Distribuição granulométrica típica do granulado atomizado a partir de suspensões de metal duro e acetona [28].

A densidade aparente e fluidez de granulados comerciais atomizados referentes a composições de metal duro equivalentes às envolvidas neste estudo estão apresentadas na tabela II.4.

Tabela II.4 – Características dos pós atomizados comerciais [43].

Designação	Composição química (% em peso)						Características do granulado	
	WC		Co	TaC+ NbC	Outros elementos	C	Densidade aparente (g/cm ³)	Fluidez (s/100g)
	%	FSSS*						
K10 (GD05)	94	1,2	5,5	0,50	-	5,80	3,30	50
K15 (GD08)	89,5	0,8	10	-	0,5	5,56	2,70	63
K20 (GD10)	93	1,5	6,5	0,5	-	5,74	3,25	55
K30 (GD15)	91	2	8,5	0,5	-	5,61	3,20	57
K40 (GD20)	87	2	12	1	-	5,40	3	62

*Fisher Sub-Sieve Sizer (FSSS) – diâmetro médio de partícula.

II.3. Processo produtivo do metal duro

Preparação dos pós

O processo pulverometalúrgico da Durit envolve as etapas de pesagem dos pós, moagem e mistura, granulação por rotação ou por atomização, prensagem, maquinagem dos prensados e sinterização em vazio ou assistida por uma pressão externa de argon, entre 10 e 1000 bar (técnicas de sinterização sinterHIP e HIP). Cada uma destas etapas necessita de ser convenientemente otimizada para se obterem produtos finais densos e homogêneos e garantirem propriedades e desempenho adequados à aplicação dos componentes produzidos.

Na Durit, dá-se o nome de banho a um lote de uma mistura específica de pós de um grau de metal duro. Por sua vez, um grau é uma composição química de metal duro que tem propriedades químicas e físicas bem definidas e conhecidas e que servem para produzir os componentes comercializados. A tabela II.5 mostra a especificação de alguns dos graus produzidos.

Tabela II.5 – Tabela de especificação de graus de metal duro (resumida) [13].

Grau	Composição química (% em peso)			Densidade		C. Ferrite		Campo coercivo		Dureza	
	WC		Co	g/cm ³	Tol.	FG	Tol.	H _c	Tol.	HV30	Tol.
	FSSS	(%)									
GD03	0,8	94,25	5,75	14,95	±0,1	3,5	±0,5	350	±30	1850	±30
GD05	1,2	94,50	5,50	14,95	±0,1	4,0	±0,5	250	±20	1700	±30
GD10	2,5	94,00	6,00	14,95	±0,1	5,1	±0,5	200	±15	1600	±30
GD15	2,5	92,00	8,00	14,70	±0,1	7,0	±1,0	175	±20	1460	±30
GD20	2,5	90,00	10,0	14,50	±0,1	9,5	±1,0	150	±15	1350	±30
GD30	2,5	85,00	15,0	14,00	±0,1	15	±1,0	125	±15	1150	±30
BD05	6	94,00	6,00	14,95	±0,1	5,5	±0,5	135	±10	1400	±30

Para cada grau de metal duro são produzidos banhos com e sem parafina, consoante se destinem à prensagem unidirecional ou à prensagem isostática. A incorporação da parafina nos pós é fundamental para a prensagem unidirecional dos compactos. Permite granular por rotação ou por atomização as suspensões de pós, facilita o empacotamento dos grânulos, diminuindo o atrito entre os pós e com as matrizes durante a prensagem e evita a obtenção de prensados com densidades não homogêneas, distorções ou a ocorrência de contrações irregulares durante a sinterização.

A parafina (C_NH_{N+2}) é o lubrificante mais utilizado na indústria de metal duro e é o utilizado na Durit. Possui como características essenciais a elevada pureza e a facilidade de remoção após prensagem. Tem que estar finamente dispersa e com uma distribuição

homogénea no seio dos pós; caso contrário, pode conduzir ao aparecimento de porosidade com formas típicas nos compactos sinterizados. A parafina é adicionada à mistura de pós antes ou durante a moagem, em quantidades que variam entre 0,2 e 2 % em peso [44].

O início do processo metalúrgico tem lugar com a preparação dos banhos dos diversos graus para prensagem. Nesta fase, são pesadas as quantidades adequadas de pós de WC, com a granulometria especificada para o grau que se vai produzir, do metal ligante (cobalto ou níquel), dos outros tipos de carbonetos (VC, Cr_3C_2 , TaC ou TiC) e da parafina. Pode ainda adicionar-se uma quantidade adequada de carbono ou tungsténio à mistura inicial de pós para as corrigir ou prevenir as eventuais perdas por oxidação durante os processos de preparação dos pós, prensagem, maquinação e sinterização.

Moagem

A moagem das matérias-primas é realizada a húmido em moinhos de atrito ou em moinhos rotativos, também designados por moinhos de bolas. Estes moinhos utilizam, como meio moente e de mistura, roletos de metal duro imersos num líquido orgânico que tem como finalidade aumentar a eficiência da mistura dos pós e evitar a sua oxidação. O líquido da moagem deve ter ainda a característica fundamental de dissolver o lubrificante de prensagem que é a parafina. Esta característica é muito importante porque permite distribuir uniformemente, e ao nível molecular, a parafina nas misturas de pós, contribuindo eficazmente para a obtenção de metal duro denso e isento de defeitos microestruturais tais como: microporosidade, macroporos, lagos de cobalto e distribuições heterogéneas de grãos de WC. Na Durit utiliza-se como líquido de moagem uma mistura de hidrocarbonetos designada comercialmente por Solcol AL 1 [45].

O tempo de moagem necessário para assegurar uma boa mistura das matérias-primas no interior dos moinhos depende essencialmente do grau e do tipo de moinho (de atrito ou rotativo). Os tempos de moagem variam entre 1 e 5 horas nos moinhos de atrito e entre 24 e 120 horas nos moinhos de bolas. Quanto menor for a granulometria dos pós de WC e menor a quantidade de cobalto a incorporar, mais difícil será garantir uma boa distribuição de pós e o tempo de moagem tende a aumentar.

Após a moagem, as suspensões de pós com parafina são descarregadas para destiladores de onde se vai remover, por secagem, o líquido de moagem e obter uma mistura de pós com cerca de 4 % de solcol residual para facilitar o processo de granulação. Os destiladores utilizados são em forma de tabuleiro ou destiladores de

duplo cone rotativos. A secagem é efetuada a uma temperatura próxima de 90 °C e em vácuo (500 mbar), promovendo a evaporação do solvente que é conduzido para um condensador onde passa ao estado líquido para ser reaproveitado.

Granulação por rotação

Após a secagem, a mistura dos pós é desagregada num peneiro vibratório com uma malha de aço de 710 µm e é transferido para um granulador onde vai ser granulado. Este granulador é um tambor rotativo de aço que roda a uma velocidade de 45 rpm e que tem uma inclinação de aproximadamente 40 °, com a horizontal. A figura II.31 mostra, de um modo esquemático, o granulador e o processo de granulação de pós.

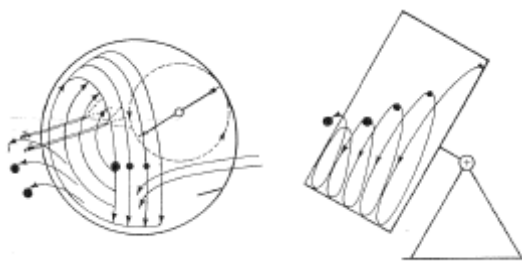


Figura II.31 – Esquema de um granulador e processo de granulação de pós [46].

Durante esta operação de granulação, o movimento de rotação que o tambor imprime às partículas de pós provoca a formação de grânulos esféricos. Durante a operação de granulação pode pulveriza-se o pó com solcol para facilitar a operação de granulação através da formação de pontes líquidas entre as partículas. A forma e o tamanho dos granulados são influenciados pela quantidade do líquido adicionado, pelo tempo de retenção dos pós no tambor e pelo tipo de grau.

A seguir à operação de granulação, a mistura dos pós agora granulada é novamente seca em vácuo, durante 12 horas, para retirar o solvente orgânico residual.

Como este tipo de granulador não possui nenhum mecanismo de classificação do tamanho dos grânulos, a seguir à operação de secagem é necessário retirar os grânulos excessivamente grandes, o pó não granulado ou de os classificar através de peneiração em séries de peneiros vibratórios de modo a obter granulados calibrados convenientes para a prensagem. A figura II.32 (em anexo) apresenta duas fotomicrografias típicas do aspeto de grau granulado manualmente: a) aspeto heterogéneo do pó após granulação manual e b) granulado classificado mais homogéneo.

A figura II.33 apresenta uma distribuição de tamanho de grânulo típica do grau BD05E (WC-4 μm ; Co-6 %) após granulação manual e peneirado. O granulado classificado através de peneiração apresenta uma distribuição de tamanho de grânulo compreendida entre 177 e 530 μm .

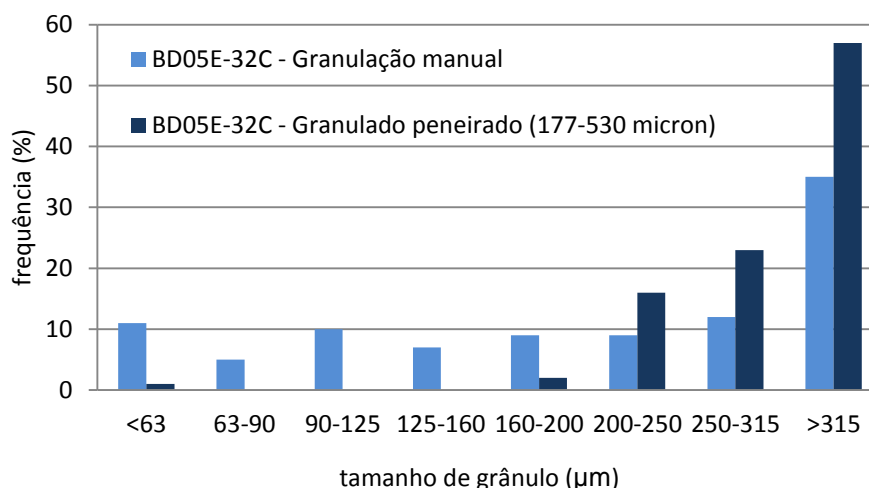


Figura II.33 – Distribuição de tamanho de grânulo típica de um grau granulado manualmente e peneirado.

Os granulados obtidos são caracterizados pela forma aproximadamente esférica e com tamanho variável até 530 μm (os tamanhos superiores são retirados na peneiração), pela fluidez, compressibilidade e compactação, densidade aparente e textura superficial. Para encherem com facilidade as cavidades das matrizes de prensagem, permitirem a utilização de baixas forças de prensagem, densidades homogêneas e elevadas no prensado, para evitar fraturas e deformações durante a prensagem e sinterização, os granulados devem ser caracterizados por uma largura estreita de distribuição, por uma grande capacidade de fluírem e por uma densidade aparente elevada. A figura II.34 apresenta a densidade aparente característica dos graus envolvidos neste estudo, granulados manualmente por rotação.

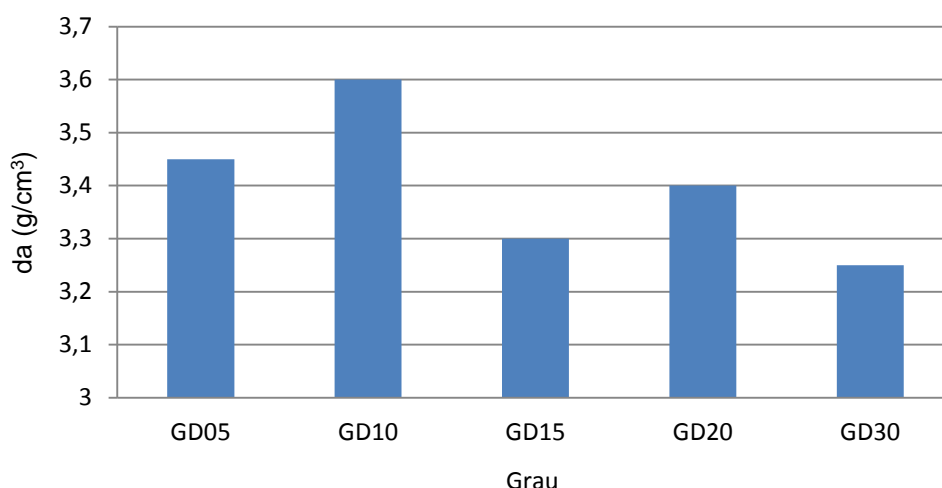


Figura II.34 – Densidade aparente característica dos graus envolvidos neste estudo granulados manualmente.

Por outro lado, os granulados devem possuir uma resistência mecânica suficientemente elevada para permitirem o seu manuseamento sem degradação e um bom enchimento das cavidades. Se a resistência for demasiado elevada, existe no entanto, o risco de compactação insuficiente e de ocorrerem defeitos durante a prensagem e sinterização [25].

No caso dos banhos que são produzidos sem parafina, as suspensões de pós moídas são imediatamente secas nos destiladores tabuleiro ou em duplo cone durante cerca de 12 horas. Seguidamente, os pós são peneirados numa malha de 420 μm , pesados e armazenados em pequenos contentores, se tiverem sido aprovados segundo os parâmetros definidos pelo controlo de qualidade do grau.

Atomização

Para desenvolver o processo de atomização da Durit, criou-se uma linha de atomização com álcool. Na figura II.35 (em anexo) está representado o esquema geral do processo de atomização da Durit, com algumas das variáveis principais e o seu intervalo de variação.

A moagem e mistura inicial dos pós é realizada a húmido em moinhos de atrito. A figura II.36 mostra o esquema do moinho de atrito e o sistema de recirculação em maior detalhe. Os moinhos de atrito são constituídos por uma cuba fixa em aço de parede dupla para refrigeração com água, um agitador rotativo, com um veio e braços perpendiculares, posicionado ao centro da cuba, um sistema de recirculação da suspensão desde a base

até ao topo do moinho que inclui uma bomba de membrana, válvulas e tubagem com parede dupla, também para refrigeração, meio moente e de mistura, constituído por roletos de metal duro, que preenchem a cuba até ao nível do último braço do agitador. A cuba de moagem e a tubagem do sistema de refrigeração são arrefecidos com água à temperatura ambiente.

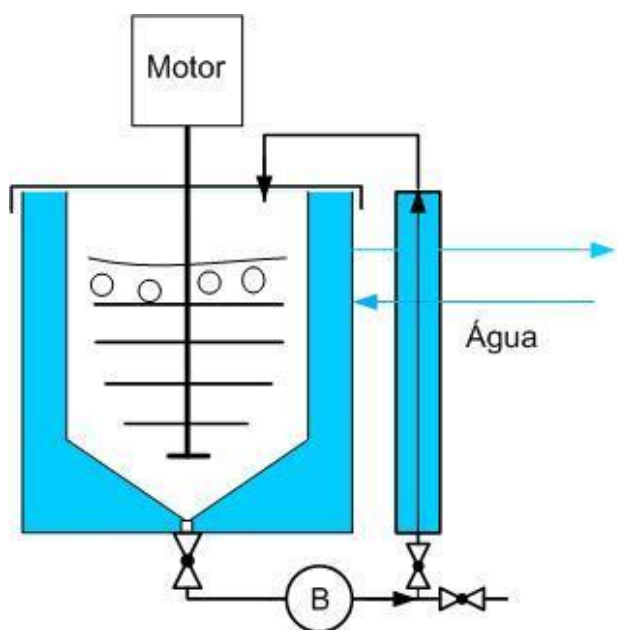


Figura II.36 – Esquema de um moinho de atrito.

A ação de moagem é realizada através da transmissão da energia de rotação do agitador aos roletos de metal duro sob a forma de atrito e impacto. O agitador e os roletos estão completamente imersos no líquido de moagem (etanol). Este líquido tem como finalidade facilitar e aumentar a eficiência da mistura dos pós, evitar o seu aquecimento e a sua oxidação protegendo a mistura do ar ambiente e dissipando o calor gerado para as paredes da cuba. A quantidade do líquido de moagem define o teor em sólidos e, em grande medida, a viscosidade das suspensões de metal duro.

A definição das condições de moagem nomeadamente o tempo de moagem, o teor em sólidos, a viscosidade da suspensão de WC-Co/etanol e a distribuição da parafina tem uma importância crucial na homogeneidade e qualidade das misturas de pós obtidas e na posterior qualidade do metal duro sinterizado.

Após a etapa de moagem, a suspensão da mistura de pós é descarregada através de um peneiro vibratório com uma malha de aço de 74 μm , para um misturador ou vaso de pressão para sua posterior atomização. Os misturadores são tanques pressurizáveis com um agitador e parede dupla para refrigeração ou aquecimento que permitem manter

a suspensão em agitação contínua e com temperatura controlada. A figura II.37 (em anexo) mostra a fotografia de três dos seis misturadores do processo de atomização da Durit. Os misturadores estão intercalados entre os moinhos de atrito e o atomizador, e têm como função principal permitir a pressurização da suspensão para realizar a atomização.

A atomização das suspensões de metal duro com etanol é realizada em circuito fechado com um bico de pressão centrífugo, numa câmara em corrente mista com N_2 como meio de secagem. O circuito fechado de atomização é constituído pela câmara de atomização (torre), ciclone, condensador, permutador de calor para aquecimento do N_2 e ventilador. No topo da câmara de atomização existe um dispersor de gás por onde entra o N_2 e na zona inferior é introduzida a lança de atomização, que é o dispositivo onde se aplica o bico de pressão centrífugo. A lança de atomização posiciona o bico de atomização no centro da zona cônica e é dirigido para o topo da câmara na direção do dispersor de gás de modo que a suspensão de pós circule em contracorrente com o N_2 quente. No cone da câmara de atomização existe ainda o tubo de exaustão, posicionado abaixo da lança de atomização, que faz a ligação da câmara ao ciclone. Na base da câmara está aplicada uma válvula com um mecanismo de suporte, fixação e inertização dos recipientes de armazenamento do pó atomizado.

O ciclone é constituído por duas câmaras concêntricas, como mostra a figura II.38. A exterior está ligada à tubagem de exaustão da torre e a interior conecta com o condensador. Na base do ciclone está aplicada uma válvula com um dispositivo de fixação do balde de armazenamento de pó fino. O ciclone tem a função de captar e armazenar as partículas finas arrastadas pela corrente gasosa exausta da torre.

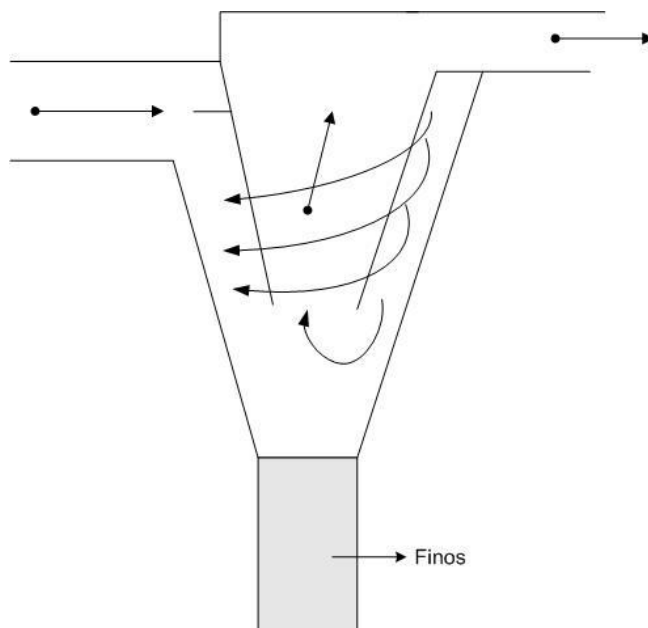


Figura II.38 – Representação do fluxo de gás dentro do ciclone.

O condensador, representado na figura II.39, é constituído por uma torre de condensação e um sistema de recirculação e arrefecimento do líquido condensado que inclui uma bomba de recirculação, um permutador de calor com água refrigerada e tubagem. A torre de condensação tem aplicada um pulverizador, um conjunto de grelhas, um filtro e na base um tanque de armazenamento do líquido. Durante a recirculação, uma pequena parte do caudal aspirado pela bomba é enviada diretamente para o pulverizador. O restante é arrefecido no permutador de calor com água refrigerada e é enviado para as grelhas. O líquido ao descer através das grelhas é dividido em pequenas gotículas formando um chuveiro ao longo da torre até à base, completando o circuito de recirculação e contribuindo para a condensação do vapor arrastado pelo N_2 .

Em operação, a corrente gasosa quente e húmida entra na zona inferior do condensador e é misturada com a pulverização e com o chuveiro de gotículas, que se deslocam em sentido contrário, condensando o vapor de etanol e arrefecendo o gás à medida que sobe para a torre. O N_2 , acima das grelhas e no topo da torre, está seco e frio e passa através do filtro de partículas, sendo exausto pela tubagem que liga ao ventilador.

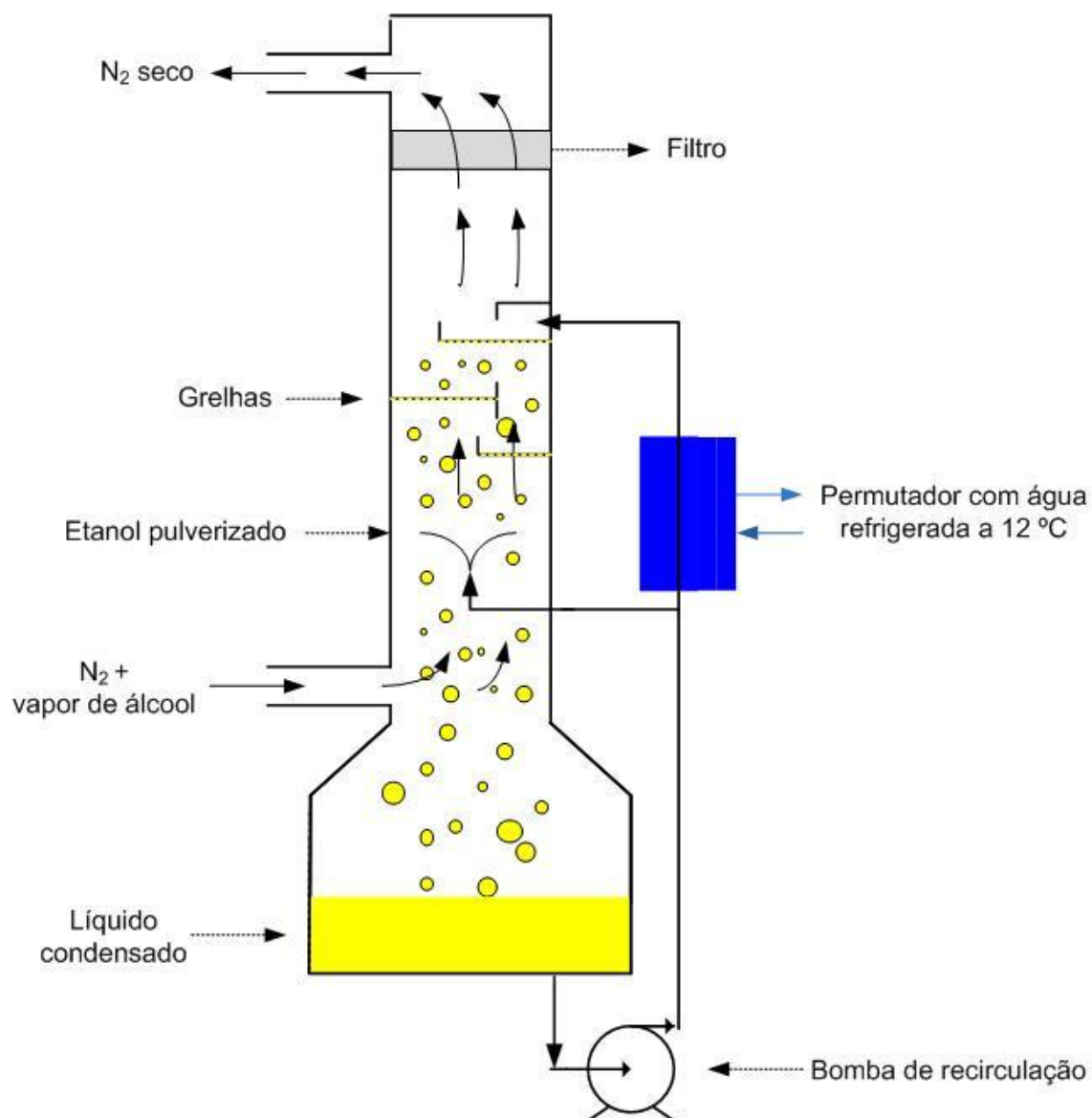


Figura II.39 – Representação esquemática do condensador e do circuito de N_2 .

O ventilador está ligado ao permutador de calor a óleo para aquecimento indireto do N_2 . Por sua vez, o permutador está ligado à torre através do dispersor de gás, fechando o circuito de atomização.

Antes de iniciar a atomização, a lança com o bico de atomização e os contentores para recolha do pó atomizado são colocados em posição e o atomizador é fechado. A seguir enche-se o tanque do condensador com álcool e inicia-se a sua recirculação. O O_2 da atmosfera do atomizador é reduzido por circulação de N_2 com o exterior até se obter uma concentração de $O_2 < 0,2\%$. Após a inertização do interior da câmara, a pressão de N_2 é colocada em controlo automático em torno dos 35 mbar acima da pressão atmosférica. Esta pressão é mantida por circulação de N_2 . Sempre que há um aumento

ou uma descida da pressão de N₂ no interior do atomizador o sistema de controlo liberta ou introduz N₂ para manter a pressão pré-estabelecida.

Nas condições anteriores, a temperatura do atomizador é elevada por aquecimento com N₂, por troca de calor no permutador a óleo a 250 °C, até se obter uma temperatura à saída da torre de 130 °C. A atomização pode ser iniciada quando a temperatura no interior do atomizador está estabilizada. Durante a atomização, a temperatura do N₂ à entrada e à saída da torre estabilizam entre 160 e 200 °C e entre 130 e 90 °C, respetivamente.

A pressurização da suspensão no vaso de pressão, necessária para empurrar a suspensão para o bico de atomização e atomizar, é realizada por uma pressão constante de N₂ na superfície livre da suspensão. A pressão pode variar entre 6 e 12 bar. A manutenção da pressão e a variação de pressão no vaso faz-se manualmente por abertura ou fecho de uma válvula redutora de N₂ no painel de controlo.

A temperatura da suspensão é controlada indiretamente através da temperatura da água que é introduzida na parede dupla do misturador. Pode ser utilizada água à temperatura ambiente e a uma temperatura mais alta regulada na unidade de aquecimento de água (caldeira), até 90 °C.

O pó atomizado é recolhido continuamente na base do atomizador. Uma fração baixa de partículas finas é arrastada com o meio de secagem e são coletadas no ciclone. O vapor resultante da secagem das gotículas e o meio de secagem exausto passam pelo ciclone e são dirigidos para a torre de condensação, onde o vapor é condensado. A temperatura do azoto à saída do condensador deve manter-se baixa (12 °C) para garantir a condensação de todo vapor arrastado com o azoto e garantir a eficiência do condensador e a secagem do N₂.

A tabela II.6 apresenta um resumo das variáveis e intervalo de funcionamento do processo de atomização.

Tabela II.6 – Quadro resumo das variáveis e intervalo de funcionamento.

Misturador	Câmara de atomização			Condensador
Pressão (bar)	[O ₂] max. (%)	Temperatura do N ₂ introduzido no dispersor (°C)	Temperatura do N ₂ exausto (°C)	Temperatura do N ₂ exausto (°C)
6 - 12	≤ 0,2	160 - 200	90 - 130	12 - 16

O fim do processo de atomização é indicado pela subida da temperatura do N_2 à saída, provocada pela ausência de suspensão atomizada no interior do atomizador.

Após o arrefecimento da câmara de atomização, inicia-se a lavagem automática, com os dispositivos acoplados ao processo, usando o mesmo líquido da moagem de modo a remover os depósitos de pó das paredes e tubagens e assim evitar contaminações nas atomizações seguintes. O sistema de limpeza inclui tanques de sedimentação, como mostra a figura II.40 (em anexo), tanques de armazenamento de etanol, tubagens, bombas de alta pressão e bombas de trasfega.

Prensagem

Na etapa seguinte de prensagem, os pós são compactados e conformados para serem posteriormente maquinados e sinterizados. Existem três principais tipos de prensagem: a prensagem unidirecional, a prensagem isostática a frio (*CIP - wet bag*) e a prensagem monostática (*dry bag*). A figura II.41 mostra os três tipos de prensas usadas nestes processos.

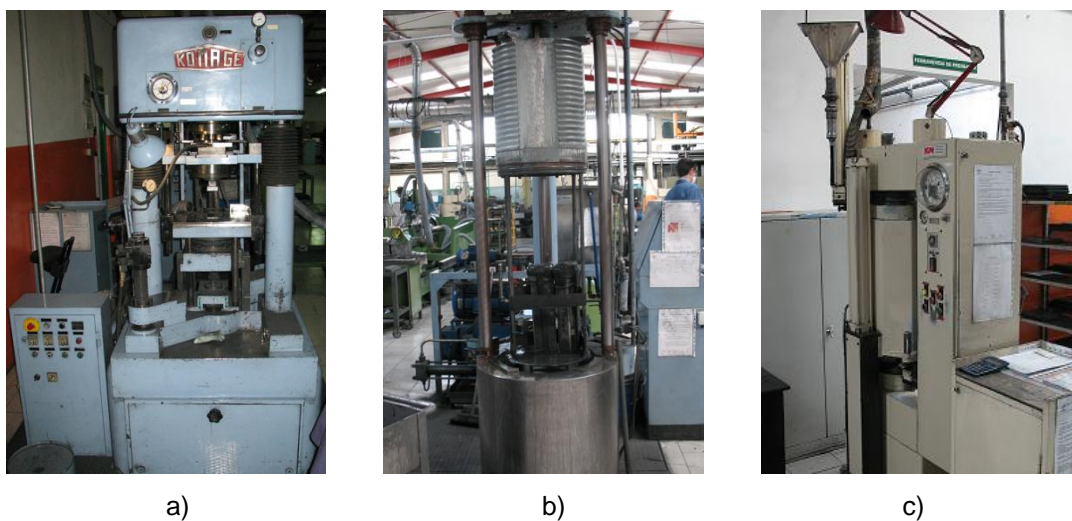


Figura II.41 – Fotografia de vários tipos de prensas: a) unidirecional, b) isostática (CIP) e c) monostática “dry bag”.

A prensagem unidirecional é efetuada em prensas mecânicas ou hidráulicas nas quais a pressão, que pode variar entre 50 e 150 MPa, é aplicada unicamente numa direção [16].

A vantagem da prensagem unidirecional reside na obtenção de prensados na sua forma final - prensagem direta ou muito próxima da final, exigindo apenas pequenas

operações de maquinação - prensagem semidireta. Para além disso, é um método rápido que permite a prensagem em série de grandes quantidades de peças, como mostra a imagem da figura II.42.



Figura II.42 – Conjunto de tabuleiros com prensados obtidos por prensagem unidirecional.

A sua desvantagem reside no facto da contração dos prensados durante a sinterização não ser igual em todas as direções. Verifica-se uma menor contração dos prensados na direção de prensagem do que nas restantes direções, o que durante a sinterização pode levar ao aparecimento de tensões internas no material e a deformação ou mesmo a fissuração [44].

Na prensagem isostática, a pressão é aplicada aos pós em todas as direções, o que confere aos prensados densidades iniciais ou em verde mais uniformes. A pressão de prensagem é aplicada através de um líquido, normalmente água. Neste processo, os pós de metal duro são colocados no interior de moldes poliméricos completamente vedados à entrada da água, os quais são inseridos em moldes de aço com orifícios para evitar empenos dos prensados durante a operação. A figura II.43 mostra as etapas do processo de enchimento e compactação de pó nos moldes. A seguir estes moldes são dispostos no interior de um vaso de pressão com água.

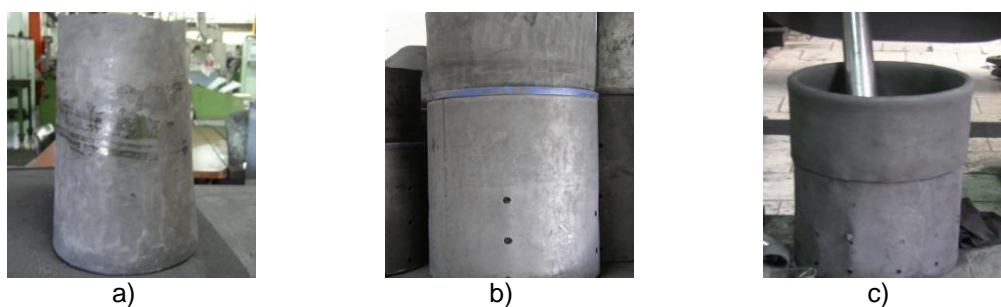


Figura II.43 – Sequência de etapas da prensagem isostática: a) molde polimérico, b) molde polimérico inserido no molde de aço com orifícios e c) compactação do pó no interior do molde polimérico.

A compressão da água no interior do vaso vai originar a compressão do molde em todas as direções até que os pós adquiram a sua forma, obtendo-se compactos homogéneos. As pressões aplicadas variam entre 150 e 400 MPa [44].

As vantagens desta técnica residem no facto da contração durante a sinterização ser igual em todas as direções e não haver necessidade da parafina nem serem utilizados pós granulados. As desvantagens assentam principalmente na obtenção de prensados apenas com geometrias simples irregulares e com mau acabamento superficial. A figura II.44 mostra o aspeto de um prensado obtido por este processo. Para além disso, é um método mais lento, não automatizável, e tem como principal inconveniente o contacto do pó com a água, caso o molde se danifique ou não vede.



Figura II.44 – Aspeto de um prensado obtido por prensagem isostática a frio.

A prensagem isostática é mais indicada para a prensagem de tubos e barras de grandes dimensões e diâmetros e outro tipo de componentes em que a razão entre o diâmetro e a altura é elevada.

A prensagem monostática, mais conhecida por *dry-bag*, é uma variante da prensagem isostática a frio, indicada para a produção de grandes séries de peças pequenas com geometria cilíndrica, como mostra a figura II.45.

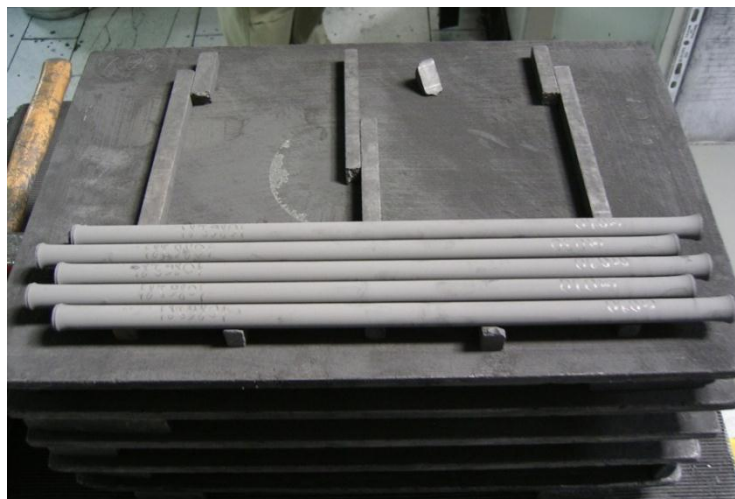


Figura II.45 – Imagem de tabuleiros com barras cilíndricas prensadas na prensa “dry bag”.

Neste processo, os pós com parafina granulados são colocados diretamente numa tremonha acoplada ao próprio equipamento, que vai alimentar um molde polimérico fixo e situado no interior de uma câmara de pressão, que contém água no seu interior como meio de transmissão de pressão. Entre o molde e a câmara existe uma membrana flexível. Durante a prensagem, a água é comprimida na direção radial forçando, por sua vez, a membrana a comprimir o molde e a prensar os pós para a forma pretendida [47].

A designação *dry-bag* provém do facto de o molde não ser molhado, uma vez que a membrana impede o seu contacto com água. As suas vantagens residem na possibilidade de, assim como na prensagem unidirecional, se obterem prensados com uma geometria bastante próxima da final, com uma densidade mais homogénea e poder ser uma técnica automatizável.

Sinterização

Após a prensagem, os compactos com parafina são desparafinados a 200 – 400 °C e pré-sinterizados a 600 - 800 °C. Os principais objetivos do processo de desparafinação e pré-sinterização são, remover todo o lubrificante usado na prensagem, mantendo as proporções de WC, Co e dos aditivos constituintes, e conferir aos prensados resistência mecânica suficiente para poderem ser manipulados e suportarem as operações de maquinaria posteriores [16]. Os fornos utilizados para o efeito são fornos de vácuo, como o da figura II.46.

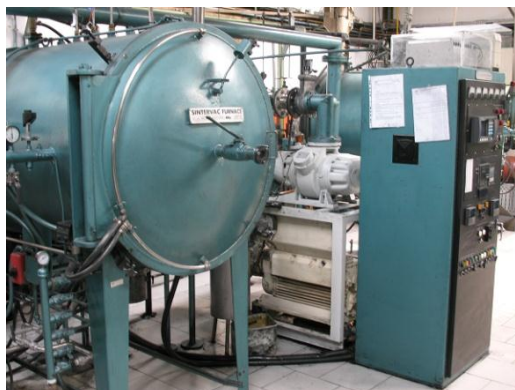


Figura II.46 – Forno de vácuo para desparafinação e pré-sinterização.

Os prensados são colocados no seu interior e a temperatura é elevada com uma velocidade de aquecimento suficientemente lenta e com patamares bem definidos para permitir a remoção total da parafina, sem que ocorra a sua decomposição, e posterior início da densificação em fase sólida, conferindo a resistência necessária ao material para posteriores operações de corte, torneamento e retificação [16].

A seguir a estas etapas, os compactos podem ser maquinados para se obter a geometria final antes de sinterizar. Esta forma é idêntica à forma da peça sinterizada. Tem que, no entanto, se ter em conta a retração que ocorre durante a sinterização (~ 20 % linear). Para a execução de tais operações, a Durit possui variados tipos de máquinas ferramenta, entre elas, máquinas de corte, tornos mecânicos horizontais e verticais, fresadoras e retificadoras, como mostram as imagens da figura II.47. Estes equipamentos podem ser convencionais ou equipados com controlo numérico computadorizado (CNC). A produção de geometrias mais complexas é feita pela tecnologia *computer aided design / computer aided manufacturing* (CAD/CAM).



Figura II.47 – Imagens de uma fresadora CNC e torno CNC e de uma máquina de corte manual.

Após a maquinação, as peças em verde são sinterizadas. A sinterização pode ocorrer em vácuo ou ser assistida com uma pressão de árgon (até 30 bar) no estágio final

de sinterização (tecnologia sinterHIP). Algumas peças especiais podem ser submetidas a um processo de sinterização HIP com uma pressão até 1500 bar de árgon, a seguir à sinterização.

Após sinterização, os componentes de metal duro são controlados seguindo as normas adequadas, já referidas, em termos dos seguintes parâmetros:

- dimensão e empenos;
- controlo não destrutivo (H_c , FG, σ_m);
- densidade e dureza;
- macroporosidade e microporosidade; e
- microestrutura (fases, tamanho de grão e sua homogeneidade).

Capítulo III. Técnicas de caracterização

Suspensões de metal duro

Temperatura

Sempre que necessário, a temperatura das suspensões durante a moagem foi medida (°C) por imersão numa sonda (termopar tipo K) ligada a um termómetro digital TESTO, modelo 922.

Viscosidade

Inicialmente a viscosidade das suspensões moídas foi medida com um viscosímetro de torção Gallenkamp, utilizando um fio de torção com diâmetro de 0,315 mm e um cilindro de torção com o diâmetro de 17,2 mm. No decorrer do trabalho, adquiriu-se um viscosímetro Brookfield (modelo DV-II+) para medir a viscosidade (cP) com diferentes taxas de deformação, às velocidades de rotação (de corte) do *spindle* nº 2 de 20, 50 e 100 rpm. Este equipamento também permitiu medir a temperatura da amostra (°C).

Granulados atomizados

Morfologia dos grânulos

A forma dos grânulos e a distribuição da parafina foi avaliada qualitativamente por observação à lupa e ao microscópio electrónico de varrimento (MEV), disponível no DECV (UA).

Distribuição granulométrica

Nos ensaios realizados foi utilizada uma base de vibração marca ENDECOTTS TEST SIEVE SHAKER-EFL2 MK3 e uma bateria de 7 peneiros normalizados RETSCH com abertura de malhas de 315, 250, 200, 160, 125, 90 e 63 µm. A seleção das malhas dos peneiros teve em conta o tamanho médio dos grânulos obtidos, a observação dos pós à lupa e a distribuição típica dos pós de carboneto de tungsténio obtidos por

atomização, apresentada na introdução deste trabalho. O peneiro de 63 μm foi introduzido no decorrer do trabalho para quantificar o pó granulado (observado à lupa) existente na fração inferior a 90 μm .

Para a realização de cada ensaio utilizou-se uma amostra de 300 g de pó atomizado e a peneiração teve uma duração de 2 minutos de vibração. O tempo de vibração corresponde ao necessário para se obter uma quantidade de pó estabilizada em cada peneiro sem provocar a degradação do pó atomizado.

A distribuição do tamanho das partículas foi obtida através da percentagem em peso de cada fração peneirada e que foi obtida nos sucessivos peneiros. As frações foram pesadas numa balança METTLER SB32000 com uma precisão de $\pm 0,5$ g.

Fluidez

A fluidez do pó atomizado foi determinada com o fluxómetro de Hall, de acordo com a norma ASTM B 213-03. O fluxómetro de Hall, que está representado na figura III.1, consiste num funil polido com um cone de 60° e com um orifício normalizado de diâmetro $2,54 \pm 0,08$ mm.

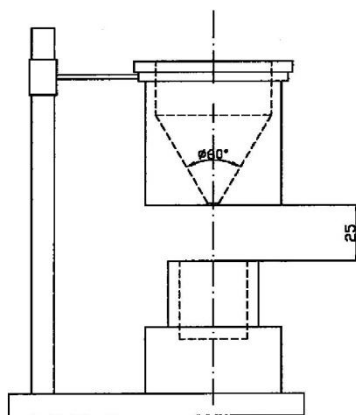


Figura III.1 – Fluxómetro de Hall [48].

Nos ensaios realizados mediu-se o tempo, em segundos, que uma amostra de 100 g de pó pesada numa balança METTLER SB32000 com a precisão $\pm 0,5$ g demora a fluir através do orifício do funil.

Densidade aparente

A densidade aparente foi determinada a partir da massa necessária de pó para encher de um modo livre um recipiente cilindro polido ($\varnothing = 3 \text{ cm}$, altura = 3,5 cm) e com um volume conhecido de 25 cm^3 (norma ASTM B 212 - 99). Para determinar a massa de pó, utilizou-se uma balança METTLER HK 160 com uma precisão de $\pm 0,0001 \text{ g}$.

A densidade é obtida a partir da expressão:

$$da = \frac{m}{v} = \frac{m}{25} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

em que:

m – Massa de pó contido no recipiente (g);

v – Volume do recipiente (cm^3).

Amostras sinterizadas

As amostras foram obtidas por prensagem uniaxial numa prensa hidráulica com uma carga aplicada de 110 MPa. A ferramenta utilizada é composta por uma matriz com um molde interno cilíndrico ($\varnothing = 25 \text{ mm}$ e altura = 25 mm) e um punção.

Os compactos foram sinterizados num forno industrial sinterHIP com uma pressão de argon (Ar) de 20 bar. As condições de sinterização são as da produção de metal duro.

Após sinterização, as amostras foram caracterizadas em termos físicos, metalúrgicos e mecânicos. O controlo das amostras iniciou-se pela determinação das suas propriedades magnéticas e densidade. Após a preparação metalográfica, determinou-se a dureza (HV30) e realizou-se a análise metalográfica e microestrutural (porosidade, carbono livre ou fase η , homogeneidade de distribuição de fases e tamanho de grão) por microscopia ótica.

Força coerciva (H_c)

A força coerciva foi determinada de acordo com a norma ISO 3326, com um coercímetro constituído por um módulo de medição - Koerzimat CS1.096, um computador e uma bobine – Koerzimat.

A amostra sinterizada foi aplicada numa régua de suporte e introduzida no interior da bobine do coercímetro. O valor da força coerciva (Oe) foi obtido a partir do *software* de medição da força coerciva – Koerzimat CS 2.02.

Conteúdo em ferrite (FG)

O conteúdo de ferrite (% FG) foi determinado com um ferrometer, Ferritgehaltmesser 1.054.

Após a preparação do equipamento (ajuste do zero mecânico, ajuste do zero elétrico e calibração), a amostra sinterizada foi analisada através de uma sonda colocada na vertical sobre a sua superfície. O valor indicado no aparelho corresponde ao conteúdo de ferrite num certo volume da peça. O volume medido relaciona-se com o raio de 1,5 mm a partir do ponto de medida da sonda.

Saturação magnética (σ_m)

A amostra sinterizada foi pesada numa balança Mettler AE 200 com uma precisão de $\pm 0,0001$ g, o valor obtido (em mg) foi multiplicado pela percentagem em Co da amostra e introduzido no fator de escala do integrador LDJ Model 702 (multímetro magnético). Aplicou-se a amostra no porta amostras e de seguida introduziu-se na cavidade do indutor magnético LDJ Model SM - 8100. Com a amostra dentro do indutor, foi realizado o RESET no multímetro magnético e a amostra foi retirada da cavidade do indutor. O valor obtido no mostrador digital do integrador corresponde ao valor (emu/g) da saturação magnética da amostra.

Densidade

O valor da densidade das amostras de metal duro sinterizadas (g/cm^3) foi determinado através do método de Arquimedes, por imersão em água, seguindo o procedimento escrito na norma ISO 3369. O peso das amostras foi obtido com uma balança Mettler AE 200 com uma precisão de $\pm 0,0001$ g, e a densidade real (ρ_{real}) foi determinada através da expressão anteriormente apresentada.

Preparação metalográfica

Para observação metalográfica e medição de dureza, as superfícies das amostras foram retificadas e polidas mecanicamente com pasta de diamante com diâmetro de 7 e 3 μm .

Dureza

O ensaio de dureza foi realizado sobre a superfície polida da amostra num durómetro Wolpert com indentador Vickers (carga de 30 kgf). A medida das diagonais foi realizada com recurso a um microscópio Leica DMLM com programa de *software* IM50 que calculou a média e apresentou o valor de dureza Vickers (kgf/mm^2) correspondente à carga aplicada.

Análise metalográfica

A determinação da porosidade e do carbono livre foi realizada através da observação das superfícies polidas num microscópio ótico *Leica DMLM*, com uma ampliação de 100 ou 200x. As imagens foram classificadas de acordo com a norma ISO 4505.

De seguida, as superfícies polidas das amostras foram atacadas quimicamente com o reagente Murakami, durante aproximadamente 15 segundos. Após este período, as superfícies polidas foram lavadas com água e com álcool. As superfícies atacadas foram observadas no microscópio ótico com ampliação de 100 ou 200x para a determinação da eventual presença de fase η (grosseira, fina ou dispersa). As amostras após estas observações foram novamente atacadas com o reagente Murakami durante 3 minutos para se obter a microestrutura. O controlo da homogeneidade da microestrutura, tamanho e distribuição dos grãos de WC e eventuais lagos de Co foi realizado através da observação das microestruturas por microscopia ótica com uma ampliação de 1500x, e comparação com as microestruturas padrão da norma ISO 4505.

As imagens das superfícies polidas e das microestruturas foram fotografadas no microscópio ótico *Leica DMLM* que está equipado com uma câmara de vídeo e um *software* IM50 para aquisição e tratamento de imagem.

Capítulo IV. Resultados e discussão

IV.1. Atomização com pressão de azoto

Seleção do líquido para moagem e atomização

A seleção do líquido para moagem e atomização foi ponderada relativamente às vantagens e desvantagens para a qualidade do processo e do produto, em termos de higiene e saúde dos operadores, da segurança da instalação e do futuro dos processos da preparação de pós.

Na Durit utiliza-se um solvente orgânico designado por Solcol AL 1. O solcol é o nome comercial de uma combinação complexa de hidrocarbonetos com átomos de carbono na gama C5-C7 com predominância de C6 [44]. Este líquido, que é usado na moagem e granulação das misturas de pós, tem um intervalo de temperatura de evaporação entre 60 e 95 °C, uma pressão de vapor de 50,6 kPa (20 °C) e uma temperatura de autoinflamação de 220 °C. Como a atomização envolve o aquecimento do meio de secagem (N₂) até temperaturas próximas de 200 °C, a utilização deste líquido é inviável em termos de segurança.

A acetona é um dos solventes que é muito usado na moagem e atomização do metal duro [27]. Na tabela IV.1 comparam-se as propriedades do solcol com as da acetona e as do etanol.

Tabela IV.1 - Propriedades físicas do etanol, do solcol e da acetona.

Líquido de moagem/mistura	Temperatura de ebulição (°C)	Pressão de vapor (kPa) a 20 °C	Temperatura de autoinflamação (°C)
Etanol (96 % vol.)	78,4	5,81	365
Solcol	60-95	50,6	220
Acetona	56	24	465

O etanol apresenta-se como o líquido mais viável em termos de higiene, saúde e risco de explosão. A pressão de vapor do etanol é muito inferior à da acetona e do solcol. Esta diferença traduz-se numa evaporação inferior de etanol durante o processo, comparativamente à dos outros dois líquidos. Para além disso, é um líquido usado no dia-a-dia e os riscos da sua utilização em termos de saúde são conhecidos [49]. Coloca, no entanto, alguns problemas de ordem técnica. Um dos problemas fundamentais é o facto da parafina utilizada como lubrificante de prensagem não ser solúvel em álcool ou em

soluções alcoólicas, contrariamente ao que acontece com o solcol e com a acetona. A insolubilidade da parafina no álcool pode afetar a distribuição do lubrificante no seio da suspensão e dar origem a porosidade grosseira após sinterização.

Seleção dos graus de WC-Co para atomização

Os graus usados no desenvolvimento do processo de atomização são constituídos por pós de WC, Co e parafina. A composição química destes graus e o tamanho médio de grão destes pós apresenta-se na tabela IV.2. A pureza destes pós é superior a 99,9 %.

Tabela IV.2 – Composição química e tamanho médio de grão dos graus de WC-Co.

Grau	WC		Co	
	(% em peso)	Tamanho médio de grão, FSSS (μm)	(% em peso)	Tamanho médio de grão, FSSS (μm)
GD05	96	1,2	4	1,1
GD10	94	2,5	6	
GD15	92		8	
GD20	90		10	
GD30	85		15	

As propriedades da parafina, comercialmente designada por Parafina H1 FDA 57/59s, estão na tabela IV.3.

Tabela IV.3 – Propriedades da Parafina H1 FDA 57/59s.

Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Teor máximo em óleo (%)
57-59	0,5

Moagem e atomização

O processo de moagem destes graus com etanol foi realizado do modo que se descreve em seguida. Em primeiro lugar, o volume de etanol necessário à moagem foi introduzido com o moinho parado. A seguir, o moinho foi ligado e os pós de WC e Co, já pesados, foram introduzidos no moinho. A suspensão foi posta a circular do fundo para o topo do moinho, através da bomba de recirculação do circuito exterior ao moinho. Quando a temperatura da suspensão era superior à temperatura de fusão da parafina ($\geq 57^{\circ}\text{C}$), 1,5 % em peso de parafina, previamente fundida a 60°C , foi vazada

progressivamente na suspensão, pela abertura superior do moinho. A temperatura da suspensão manteve-se constante durante a moagem e igual a 60 °C.

Após 4 horas de moagem, a suspensão foi descarregada, através do peneiro vibratório com uma malha de aço de 74 µm, para um misturador ou vaso de pressão, previamente aquecido a 75 °C, através de circulação de água quente.

A seguir à descarga, o moinho foi lavado uma primeira vez com 15 l de etanol e a suspensão resultante desta lavagem foi descarregada através do peneiro para o vaso de pressão, aumentando o teor inicial em etanol o que dá origem a uma percentagem final de sólidos de 18 % em volume. A seguir, o moinho foi lavado outra vez. A suspensão desta segunda lavagem foi descarregada para um tanque de sedimentação, para reaproveitamento do pó, e não para o vaso de pressão para não reduzir mais o teor em sólidos da suspensão. As variáveis principais desta etapa de moagem estão resumidas na tabela IV.4 (em anexo).

Após a descarga, o misturador foi fechado e pressurizado com azoto e, após 1 hora de agitação, a suspensão está preparada para atomizar. A pressão de N₂ necessária para atomizar a suspensão foi regulada para 8 bar no vaso de pressão.

Antes de iniciar a atomização, a lança com o bico de atomização e os contentores para recolha do pó atomizado foram colocados em posição e o atomizador foi fechado. A seguir, o O₂ da atmosfera do atomizador foi reduzido por circulação de azoto com o exterior até se obter uma concentração de O₂ ≤ 0,2 %. Após a lavagem, a pressão de N₂ no interior do atomizador é colocada em controlo automático em torno dos 35 mbar acima da pressão atmosférica. A pressão é medida e controlada continuamente na sucção do ventilador.

Nas condições anteriores, a temperatura do atomizador é elevada por aquecimento do N₂, por troca de calor com permutador a óleo, até se obter uma temperatura estabilizada de 130 °C à saída da torre. A atomização pode ser iniciada quando a temperatura no interior do atomizador está estabilizada. Durante a atomização, o fluxo de N₂ à saída do ventilador é regulado para 40 % e a temperatura do N₂ à entrada e à saída da torre estabilizam em 170 e 90 °C, respetivamente. O fim do processo de atomização é indicado pela subida da temperatura do N₂ à saída, provocada pela ausência de suspensão atomizada no interior do atomizador.

As variáveis de atomização e a produção de pó atomizado (kg/h) encontram-se na tabela IV.5 (em anexo).

Seguindo este procedimento, atomizaram-se os graus GD10-115A, GD30-35A e GD05-62A. Os granulados atomizados foram observados à lupa e foi determinada a

densidade aparente e a fluidez. O granulado de GD10-115A foi ainda observado no MEV e foi avaliada a sua distribuição granulométrica. Com estes pós, foram obtidas amostras sinterizadas para avaliar a qualidade do metal duro.

A forma característica dos pós atomizados é mostrada nas fotografias obtidas por MEV da figura IV.1 (em anexo).

Os valores da densidade aparente e fluidez destes graus atomizados estão na tabela IV.6.

Tabela IV.6 – Densidade aparente e fluidez dos granulados atomizados.

Grau/banho	Densidade aparente (g/cm ³)	Fluidez (s/100g)
GD10-115A	2,9	50
GD30-35A	2,7	53
GD05-62A	2,8	51

A atomização de suspensões alcoólicas de metal duro, a 75 °C e com 18 % vol. sólidos, através da pressurização do misturador com N₂ originou granulados atomizados ocos, partidos e com parafina distribuída em forma de bolsas, como mostram as fotografias da figura IV.1. O granulado apresentou baixa densidade aparente, com valores muito inferiores aos granulados atomizados comerciais (apresentado na tabela II.4). Apesar da baixa densidade aparente, os pós escoaram facilmente através do funil, originando bons valores de fluidez.

A distribuição granulométrica do granulado de GD10-115A apresenta-se na figura IV.2.

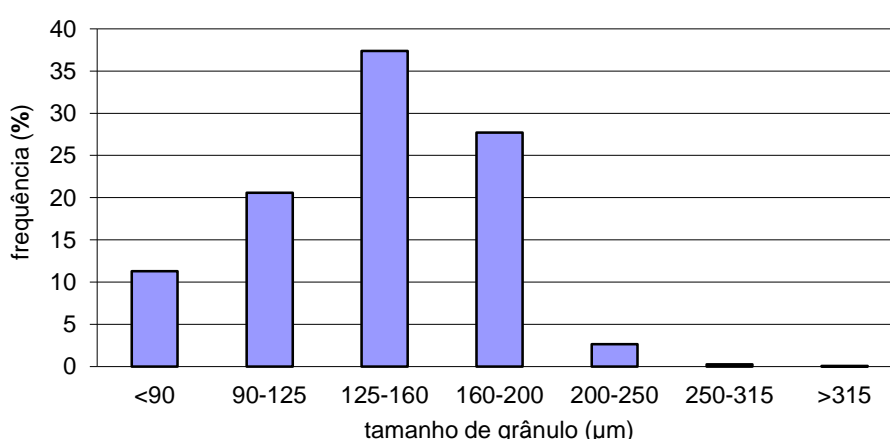


Figura IV.2 – Distribuição granulométrica do grau GD10-115A.

A análise da distribuição granulométrica da figura IV.2 revelou que o granulado tem um tamanho de grão maioritariamente compreendido entre 125 e 200 µm o que está

de acordo com a distribuição granulométrica típica dos granulados de metal duro. No entanto, tem um excesso de grânulos “finos” (superior a 20 %) pertencentes à fração de 90 a 125 μm e tem uma fração muito pequena de grânulos grossos, com tamanhos compreendidos entre 200 a 250 μm . A fração de pó atomizado com tamanho inferior a 90 μm , embora esteja de acordo com o que está publicado, não quantifica a fração de pó ainda granulada com tamanho compreendido entre 90 e 63 μm .

As propriedades das amostras sinterizadas, apresentadas na tabela IV.7, possuem valores correspondentes aos graus em estudo.

Tabela IV.7- Propriedades das amostras sinterizadas.

Grau/ banho	H _c (Oe)	FG (%)	Sat. Mag. (emu/g)	Dens. (g/cm ³)	HV30 (kgf/mm ²)	Microporosidade	Microestrutura
GD10-115A	204	5,2	149	14,87	1598	A02,B04,C00	lagos de Co
GD30-35A	133	15	135	14,06	1174	A02,B02,C00	lagos de Co
GD05-62A	242	4,5	154	14,94	1675	A02,B04,C00	lagos de Co

As superfícies polidas, das figuras IV.3, IV.4 e IV.5, revelaram poros tipo B (B02 e B04 – ISO 4505). A forma longa destes poros deve estar relacionada com uma distribuição deficiente da parafina. As microestruturas apresentam vários tipos de defeitos como poros, lagos e distribuição heterogênea de cobalto.

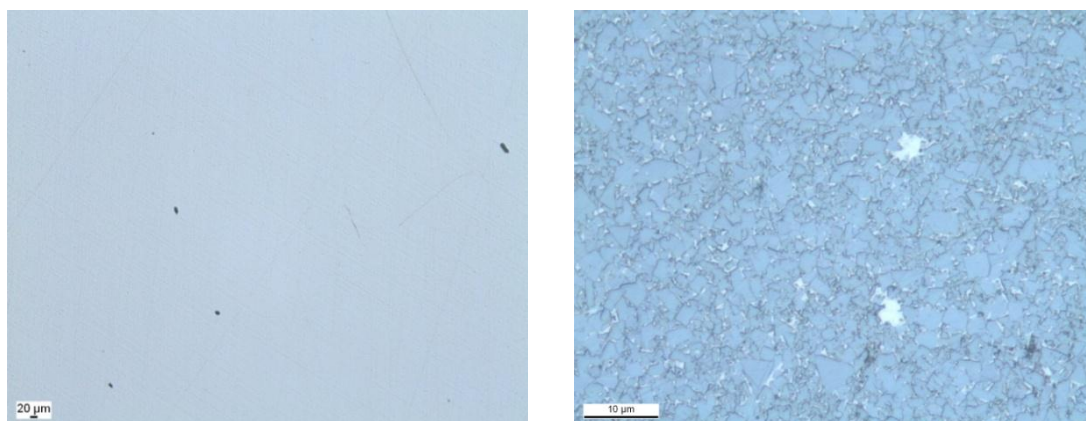


Figura IV.3 – Superfície polida e microestrutura da amostra de GD10-115A.

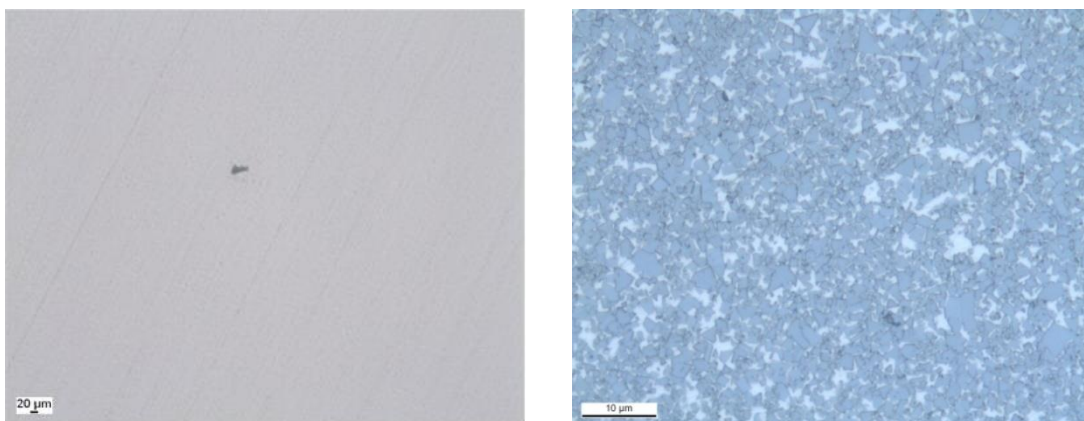


Figura IV.4 – Superfície polida e microestrutura da amostra de GD30-35A.

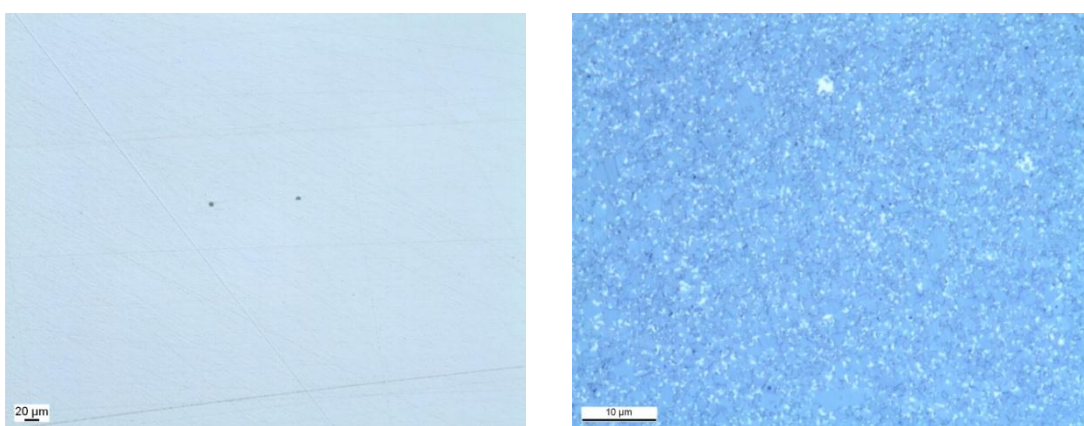


Figura IV.5 – Superfície polida e microestrutura da amostra de GD05-62A.

Moagem, sedimentação das suspensões e atomização

Com o objetivo de aumentar a densidade aparente dos granulados e obter grânulos atomizados densos e íntegros, foram ensaiadas atomizações com suspensões com uma concentração em sólidos mais elevada. Para aumentar a concentração em sólidos, as suspensões foram sedimentadas após moagem e a seguir retirou-se o excesso de etanol. Seguindo este método, foram realizadas as atomizações que se apresentam a seguir, de acordo com uma sequência de ensaios.

- Ensaio 1 – grau GD10-113A

A suspensão moída foi descarregada para o vaso de pressão, previamente aquecido a 75 °C, e aí permaneceu em repouso para sedimentar. Após 1 hora de repouso, foi possível observar, no topo da suspensão, uma fase límpida de etanol com

parafina líquida livre e, na interface etanol/sólidos, uma fina camada de carbono, como mostra o esquema da figura IV.6.

O excesso de etanol foi retirado cuidadosamente, para não perturbar os sólidos em repouso, com uma bomba pneumática, através de um tubo com uma ponta em forma de bico de pato, e encaminhado para um tanque auxiliar. Após a primeira hora de repouso, foram retirados 12 l de etanol e, 45 minutos depois, mais 9 l. A concentração final em sólidos da suspensão que se obteve foi calculada a partir do volume de etanol retirado.

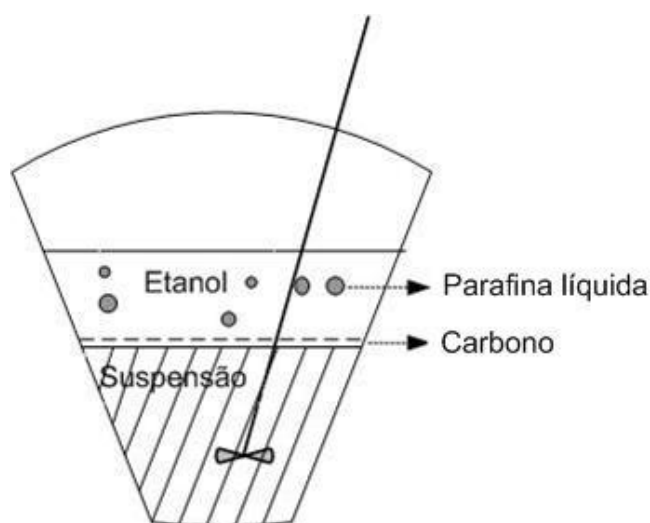


Figura IV.6 – Representação esquemática do aspeto da suspensão após sedimentação da suspensão dentro do misturador.

Após 1 hora de agitação, mediu-se a viscosidade da suspensão e o misturador foi fechado e pressurizado com 8 bar de N_2 . A suspensão permaneceu pressurizada e em agitação 1 hora antes de atomizar. Na tabela IV.8 (em anexo) apresentam-se as variáveis mais importantes da moagem e da sedimentação deste grau.

A suspensão com um teor final em sólidos de 21 % em vol. foi atomizada com as variáveis já apresentadas antes. O granulado obtido apresentou um acréscimo na densidade aparente ($3,05 \text{ g/cm}^3$), mas continuou oco e partido e as amostras sinterizadas apresentaram defeitos de parafina mal distribuída.

- Ensaio 2 – grau GD10-115A

No ensaio anterior, verificou-se que a sedimentação da suspensão no vaso de pressão era dificultada pela forma cônica do vaso. Para evitar essa dificuldade, ensaiou-

se a sedimentação das suspensões em contentores cilíndricos de aço inox com $\varnothing = 0,63$ m e altura = 0,43 m.

Após a moagem deste grau, a suspensão foi dividida durante a descarga. Metade da suspensão foi descarregada para o vaso de pressão, previamente aquecido a 75 °C, medida a viscosidade (280 °, a 70 °C) e atomizada, após 1 hora de agitação. A outra metade da suspensão foi descarregada para a tina cilíndrica em aço para sedimentar. Após extração de 5 l de etanol livre, a suspensão foi transferida para o vaso de pressão. Após 1 hora de agitação, mediu-se a viscosidade da suspensão (60 °, a 70 °C) e foi atomizada.

O aumento do teor em sólidos e da viscosidade da suspensão originou um aumento ligeiro da densidade aparente do granulado para 3,10 g/cm³. No entanto, a morfologia do granulado e os defeitos nas amostras sinterizadas mantiveram-se.

- Ensaio 3, 4 e 5 – grau GD10-117A

Este grau foi moído e atomizado três vezes porque as amostras polidas sinterizadas apresentaram sucessivamente defeitos de parafina mal distribuída. Neste caso, tentou verificar-se o efeito de moagem na distribuição da parafina, moendo sucessivamente o grau.

A suspensão moída pela primeira vez foi descarregada para a tina cilíndrica e ficou a sedimentar, durante 24 horas. Durante este tempo de sedimentação, a suspensão arrefeceu naturalmente e verificou-se que a totalidade ou grande parte da parafina migrou da suspensão para a superfície do álcool e solidificou. A figura IV.7 (em anexo) mostra o aspeto da parafina solidificada na suspensão sedimentada.

Desta suspensão retiraram-se 40 litros de etanol. A suspensão restante, com 24 % vol. de sólidos, foi transferida para o vaso de pressão aquecido e aí permaneceu, com agitação, 1 hora. Ao fim deste tempo, mediu-se a sua viscosidade (10 °, a 70 °C), pressurizou-se o vaso e iniciou-se a atomização. A densidade aparente do granulado obtido manteve-se em 2,9 g/cm³.

No 4º ensaio, o grau moeu mais 1 hora e a suspensão sedimentou 3 horas. Após este período, foram retirados 27 l de etanol e a suspensão, com 21 % vol. de sólidos, foi transferida para o vaso de pressão aquecido e aí permaneceu, em agitação 1 hora. A viscosidade da suspensão sedimentada foi de 180 °, a 70 °C. O vaso de pressão foi pressurizado e a atomização iniciada. A densidade aparente do granulado atomizado desceu para 2,8 g/cm³.

No 5º ensaio com este grau, a suspensão, após mais 1 hora de moagem, foi descarregada para a tina de sedimentação e o etanol da lavagem do atritor foi descarregado noutro tanque. Após 24 horas de sedimentação, foram retirados 6 l de etanol e a suspensão, com 20 % vol. de sólidos, foi transferida para o vaso de pressão aquecido. A viscosidade da suspensão, após 1 hora de agitação, situou-se em 155 °, a 70 °C. O granulado atomizado apresentou uma densidade aparente de 2,7 g/cm³.

Na tabela IV.9 (em anexo) estão apresentadas as variáveis de moagem e de sedimentação mais importantes destes ensaios.

Apesar de se ter moído sucessivamente a mesma mistura de sólidos com parafina, a distribuição da parafina não melhorou e a densidade aparente também não evoluiu – Processo não controlado.

- Ensaio 6 – grau GD20-62A

A moagem deste grau decorreu sem a adição de parafina para evitar a sua segregação durante a sedimentação. A suspensão foi descarregada para a tina de sedimentação e o etanol da lavagem do atritor para outro tanque. Após sedimentação, foi retirado o álcool livre e a suspensão foi transferida para o vaso de pressão aquecido a 70 °C e com agitação. As variáveis estão apresentadas na tabela IV.10 (em anexo). Quando a temperatura da suspensão estabilizou, foi adicionada, diretamente no misturador em agitação, 1,5 % de parafina fundida à suspensão. A viscosidade da suspensão situou-se nos 105 °, a 70 °C. Seguiu-se a atomização com as variáveis já definidas. O granulado atomizado apresentou uma densidade aparente de 3,0 g/cm³ e as amostras sinterizadas revelaram também defeitos de parafina mal distribuída.

Em resumo, os valores da viscosidade das suspensões e da densidade aparente dos granulados estão apresentados na tabela IV.11.

Tabela IV.11 – Viscosidade das suspensões e respetivas densidades aparentes dos pós granulados por atomização.

Grau/banho		Viscosidade (°, a 70 °C)	Densidade aparente (g/cm ³)
GD10-113A		140	3,05
GD10-115 ^a	Sem sedimentação	280	2,90
	Com sedimentação	60	3,10
GD10-117A (ensaio 3)		10	2,90
GD10-117A (ensaio 4)		180	2,80
GD10-117A (ensaio 5)		155	2,70
GD20-62A		105	3,00

Ao granulado de GD10-115A (sedimentado) foi ainda realizada uma distribuição granulométrica que está apresentada na figura IV.8.

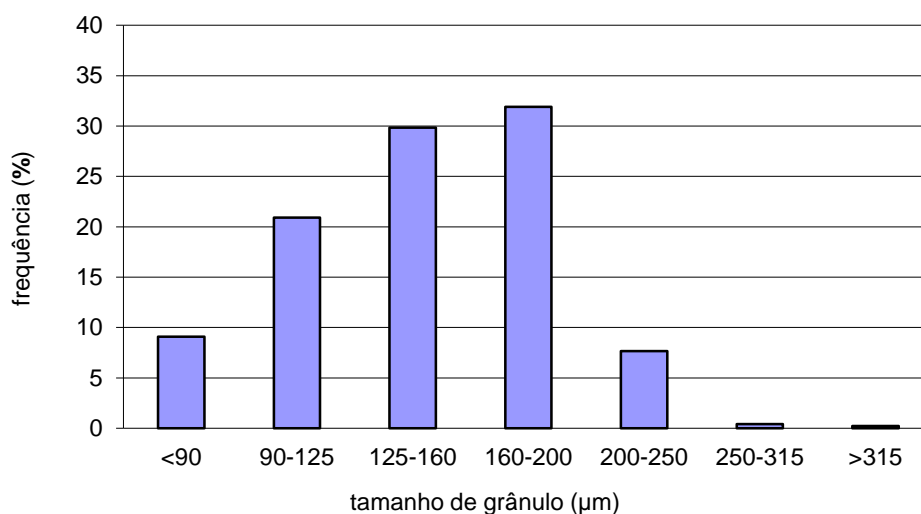


Figura IV.8 – Distribuição granulométrica do grau GD10-115A sedimentado.

A partir destes granulados foram prensadas e sinterizadas amostras para avaliar a qualidade do metal duro. As propriedades destas amostras sinterizadas estão na tabela IV.12.

Tabela IV.12 – Propriedades das amostras sinterizadas.

Grau/ banho	H _c (Oe)	FG (%)	Sat. Mag. (emu/g)	Dens. (g/cm ³)	HV30 (kgf/mm ²)	Microporosidade	Microestrutura
GD10-113A	246	4,5	131	14,88	1590	A02,B02,C00	defeitos
GD10-115A	204	5,2	149	14,87	1598	A02,B02,C00	lagos de Co
GD10-115A (sed.)	195	5,3	151	14,87	1590	A02,B02,C00	defeitos
GD10-117A 3º ensaio	240	4,4	130	14,95	1620	A02,B02,C00	defeitos e lagos de Co
GD10-117A 4º ensaio	232	4,5	135	14,93	1618	A02,B02,C00	defeitos
GD10-117A 5º ensaio	245	4,5	128	14,94	1620	A02,B02,C00	defeitos
GD20-62A	149	9,2	139	14,54	1380	A02,B02,C00	4 defeitos

Por observação à lupa, verificou-se que os granulados obtidos continuam ocós e partidos. As suspensões sedimentadas, com maior % vol. sólidos e maior viscosidade, não conduziram à obtenção de granulados densos com elevada densidade aparente, igual aos granulados comerciais. Apenas se verificou, no granulado do GD10-113A e no GD10-115A, um pequeno aumento da densidade aparente.

A distribuição granulométrica do grau GD10-115A com sedimentação revelou um aumento do tamanho de grão relativamente ao obtido com a suspensão sem

sedimentação, obtendo-se maior quantidade de granulado nas frações mais grossas de 160 a 200 μm e de 200 a 250 μm .

As propriedades das amostras sinterizadas, apresentadas na tabela IV.12, apresentaram valores correspondentes aos graus pretendidos. No entanto, todas apresentaram defeitos microestruturais (porosidade e lagos de cobalto) que impedem a sua aprovação para produção.

O aumento do tempo de moagem do mesmo grau não melhorou a distribuição da parafina nem deu origem a granulados mais densos.

Após a obtenção destes resultados levantou-se a hipótese de que o azoto, utilizado para pressurizar o misturador e atomizar, se misturava na suspensão em agitação, como mostram as fotografias da figura IV.9 (em anexo), e se libertava no bico de atomização durante a formação das gotículas, destruindo-as. Por outro lado, a temperatura da suspensão durante a atomização poderia potenciar uma velocidade de secagem demasiado rápida, contribuindo também para o colapso das gotículas.

IV.2. Atomização com bomba de pressão

Moagem e atomização

Para evitar a pressurização direta da suspensão com N_2 , foi aplicada uma bomba de membrana na tubagem de atomização, junto à lança, como mostra o esquema da figura IV.10 (em anexo). A bomba de membrana é constituída por dois diafragmas de borracha que são atuados, por razões de segurança do processo, por N_2 comprimido em alternativa ao ar. Em caso de rotura das membranas de borracha evita-se a entrada do ar na suspensão e na câmara de atomização. Neste caso, em que a atomização foi realizada com a bomba de membrana aplicada antes da lança, foi introduzida uma pressão mínima de N_2 (2 bar) no misturador por falta de poder de sucção da suspensão.

Seguindo este novo método de pressurização, foram atomizados os graus GD10-26B, GD30-20B e GD05-33B.

As moagens destes graus foram realizadas com mais 20 l de etanol na tentativa de melhorar a dispersão da parafina dentro do moinho. O modo de proceder foi semelhante ao já descrito, com o aumento da temperatura da suspensão até 60 - 65 °C, adição de 1,5 % em peso de parafina fundida e circulação da suspensão.

A moagem de GD05 foi realizada, pela primeira vez, com uma maior carga de sólidos num moinho de atrito com maior capacidade. Apesar de ter sido utilizada a

mesma proporção de líquido, originou-se uma suspensão mais viscosa de 308 cP, a 100 rpm, devido à forte evaporação do líquido durante a moagem. As variáveis desta etapa estão na tabela IV.13 (em anexo).

A suspensão de GD10 moída foi descarregada para um misturador previamente aquecido a 75 °C e, após 1 hora de agitação, mediu-se a viscosidade. Os resultados estão apresentados na tabela IV.14.

Tabela IV.14 – Viscosidade da suspensão a 65 °C do grau de GD10-26B, em função da velocidade de rotação (de corte) do *spindle*.

Grau/banho	Temperatura da suspensão (°C)	Viscosidade (cP)		
		20 rpm	50 rpm	100 rpm
GD10-26B	65	280	170	110

A atomização, nestas condições, foi realizada durante 1 hora. Para avaliar o efeito da diminuição da temperatura da suspensão no granulado, interrompeu-se a atomização e arrefeceu-se o misturador com água à temperatura ambiente. Quando a temperatura da suspensão atingiu 30 °C, retomou-se a atomização com as mesmas variáveis. A densidade aparente do granulado, com a suspensão a 65 °C, foi de 3,01 g/cm³ e aumentou para 3,13 g/cm³ com a suspensão a 30 °C.

Os graus GD30-20B e GD05-33B foram descarregados, após moagem, no misturador arrefecido à temperatura ambiente e atomizados a 30 °C. A viscosidade das suspensões destes graus está na tabela IV.15.

Tabela IV.15 – Viscosidade das suspensões a 30 °C dos graus GD30-20B e GD05-33B.

Grau/banho	Viscosidade (cP)		
	20 rpm	50 rpm	100 rpm
GD30-20B	250	145	100
GD05-33B	1240	550	308

A viscosidade das suspensões foi avaliada com um viscosímetro Brookfield às velocidades de rotação de 100, 50 e 20 rpm. Os valores obtidos mostram que as suspensões têm um comportamento pseudoplástico (líquido não-newtoniano), no qual a viscosidade diminui com o aumento da tensão de corte.

As suspensões foram atomizadas à temperatura ambiente, com bomba de membrana e com uma ligeira pressão de azoto no misturador. A temperatura do azoto à

entrada da torre foi elevada para manter a temperatura dos gases de exaustão. As variáveis de atomização são as da tabela IV.16 (em anexo).

O esquema com as alterações do processo está apresentado na figura IV.11 (em anexo).

Os granulados atomizados foram observados à lupa e foi determinada a sua densidade aparente, fluidez e distribuição granulométrica. A partir destes pós foram prensadas e sinterizadas amostras e a qualidade do metal duro foi avaliada.

Caracterização dos granulados atomizados e das amostras sinterizadas

Os valores da densidade aparente e fluidez estão apresentados na tabela IV.17.

Tabela IV.17 – Densidade aparente e fluidez de diferentes graus granulados por atomização.

Grau/banho	Temperatura da suspensão (°C)	Densidade aparente (g/cm ³)	Fluidez (s/100g)
GD10-26B	60	3,00	47
GD10-26B	30	3,13	47
GD30-20B	30	2,80	47
GD05-33B	30	2,96	42

O aspeto do granulado, observado à lupa, está mais íntegro mas ainda são visíveis cavidades dentro dos grânulos. Os granulados dos três graus atomizados apresentaram o valor mais elevado de densidade aparente dos ensaios realizados, mas ainda abaixo dos valores dos granulados comerciais da tabela II.4. A fluidez também melhorou.

A distribuição granulométrica foi determinada para os três graus e está apresentada nas figuras IV.12, IV.13 e IV.14.

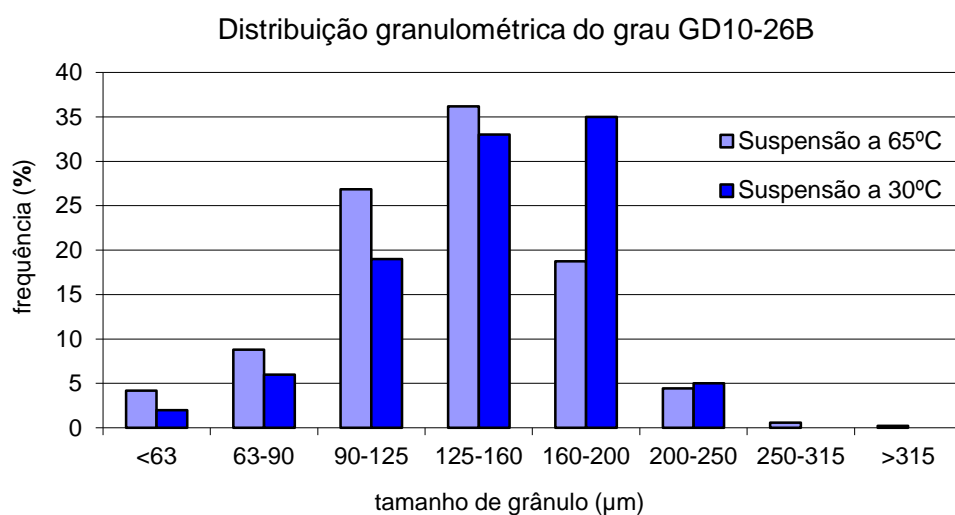


Figura IV.12 – Distribuição granulométrica do grau GD10-26B.

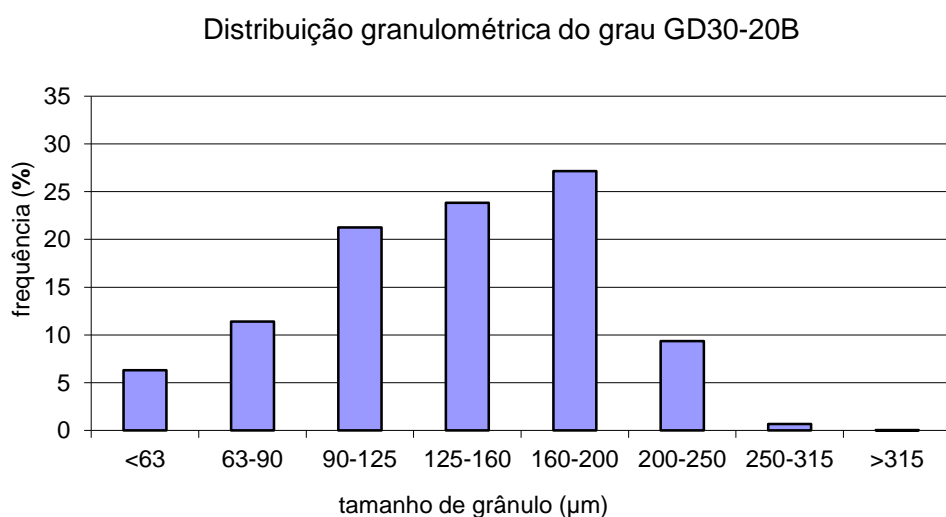


Figura IV.13 – Distribuição granulométrica do grau GD30-20B.

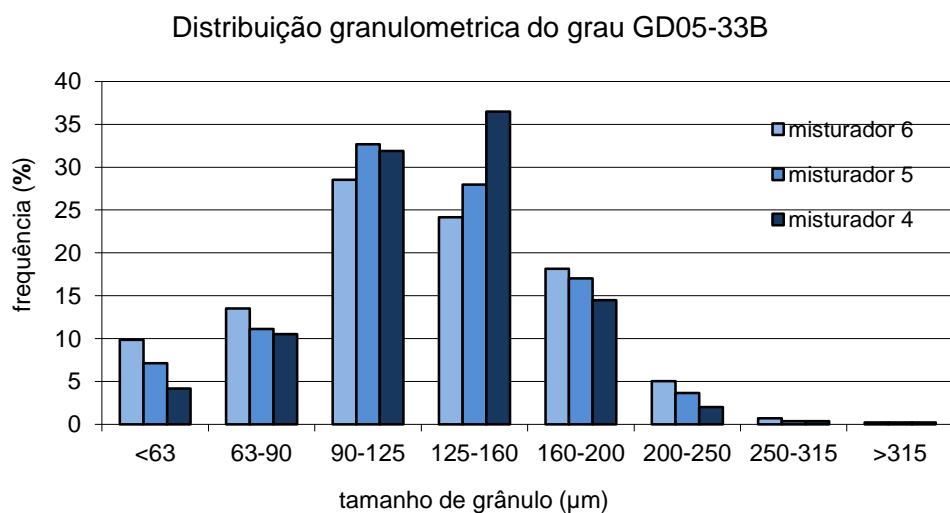


Figura IV.14 – Distribuição granulométrica do grau GD05-33B.

O granulado de GD10, obtido após o arrefecimento da suspensão, apresentou uma distribuição granulométrica com maior quantidade de granulado grosso, compreendido nas frações de 160 e 200 μm .

A figura IV.15 mostra a comparação da distribuição granulométrica dos granulados obtidos das figuras IV.12, IV.13 e IV.14 com a distribuição típica do granulado comercial apresentada na figura II.30.

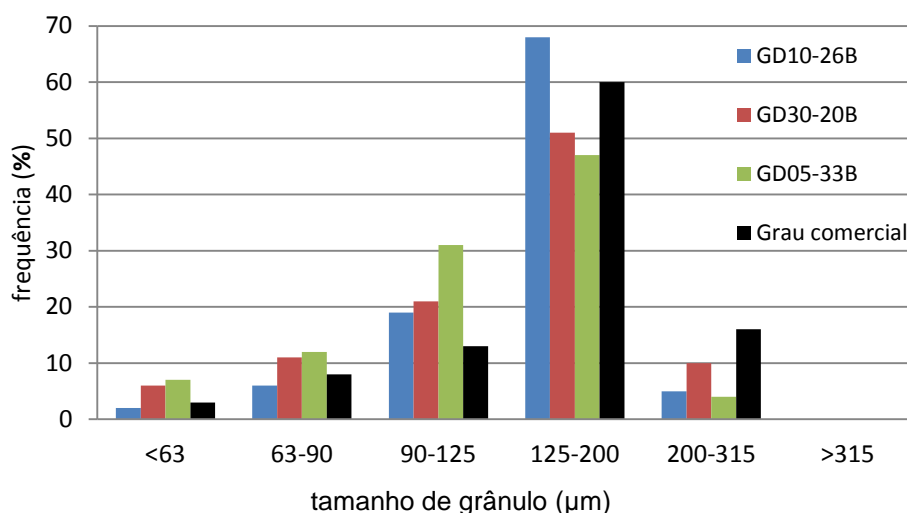


Figura IV.15 - Comparação da distribuição granulométrica dos três graus atomizados com bomba de membrana e com o grau comercial.

Os granulados de GD30 e GD05 apresentaram a fração fina (63 a 125 μm) superior e as frações de 125 a 200 μm e de 200 a 315 μm inferiores, quando comparadas às do granulado comercial.

As propriedades das amostras sinterizadas, apresentadas na tabela IV.18 correspondem às dos graus esperados.

Tabela IV.18 - Propriedades das amostras sinterizadas.

Grau/ banho	H _c (Oe)	FG (%)	Sat. Mag. (emu/g)	Dens. (g/cm ³)	HV30 (kgf/mm ²)	Microporosidade	Microestrutura
GD10-26B (65°C)	225	4,6	131	14,94	1626	A02,B02,C00	defeitos e lagos de Co
GD10-26B (30°C)	218	4,6	136	14,95	1626	A02,B02,C00	defeitos e lagos de Co
GD30-20B	110	15	141	14,03	1130	A02,B00,C00	homogênea com algum crescimento de grão
GD05-33B	266	4	139	14,95	1705	A02,B02,C00	homogênea com alguns lagos de Co

A superfície polida e a microestrutura das amostras sinterizadas estão apresentadas nas figuras IV.16, IV.17 e IV.18.

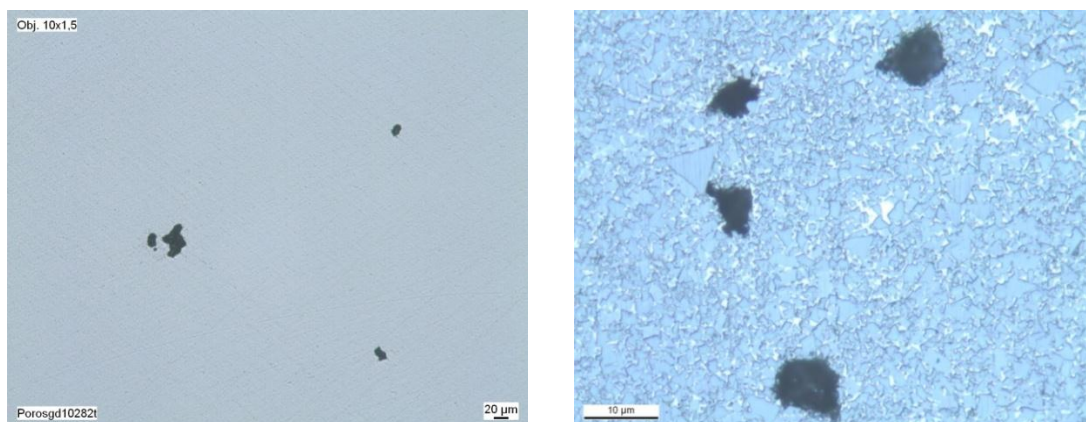


Figura IV.16 – Superfície polida e microestrutura do grau GD10-26B.

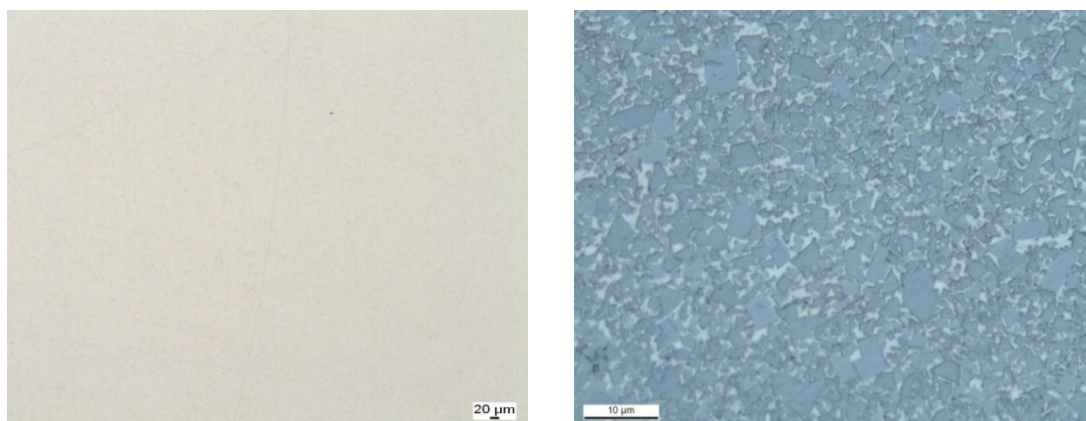


Figura IV.17 – Superfície polida e microestrutura do grau GD30-20B.

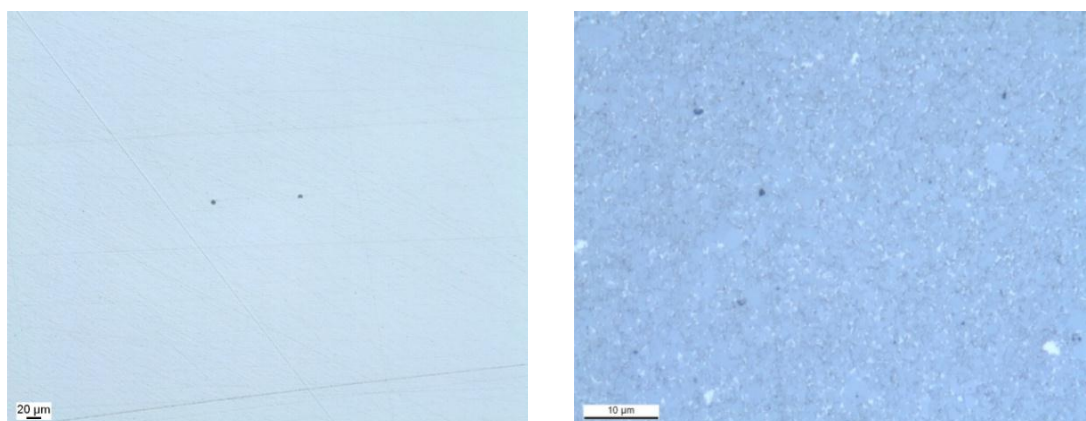


Figura IV.18 – Superfície polida e microestrutura do grau GD05-33B.

A superfície polida e a microestrutura das amostras sinterizadas de GD10 e GD05 das figuras IV.16 e IV.18 apresentam muitos defeitos microestruturais de parafina mal distribuída. A superfície polida e a microestrutura da amostra de GD30 da figura IV.17

não apresentou defeitos porque a sua composição, com 15 % Co, permite que o ligante metálico preencha, durante a sinterização, os espaços vazios originados pela deficiente distribuição da parafina.

Usando este método de atomização, os granulados obtidos com composições com baixa quantidade de Co originam compactos sinterizados com defeitos que não são aprovados para a produção.

IV.3. Atomização com parafina em pó

Para solucionar o problema dos defeitos nas amostras sinterizadas, resultantes da distribuição deficiente da parafina na suspensão de etanol, resolveu-se adicionar a parafina à moagem nas seguintes formas:

- a) Parafina finamente dividida ($\leq 700 \mu\text{m}$) introduzida no moinho durante a moagem (GD10-13A); e
- b) Parafina fundida, misturada a elevada rotação (5000 rpm) previamente com etanol e adição da emulsão resultante à moagem (GD10-14A).

As amostras sinterizadas a partir dos atomizados obtidos com estas suspensões de pós apresentavam macroporosidade típica de uma deficiente distribuição da parafina.

Para evitar o trabalho da divisão da parafina e dado que não existem agentes químicos emulsionantes da parafina em etanol, procurou-se no mercado uma parafina em pó com as características da parafina habitualmente usada. A nova parafina que se encontrou no mercado tem um intervalo de fusão de 56 - 58 °C e um teor em óleo típico de 0,3 % (max. 0,5 %) semelhante à que é tradicionalmente utilizada. Apresenta-se finamente dividida em forma de um pó, em contraste com os blocos sólidos da parafina tradicional.

Moagem e atomização

O ensaio com esta nova parafina foi realizado com o grau GD05-28B. A moagem foi realizada do modo já descrito, com o aumento da temperatura da suspensão até 65 °C e com recirculação da suspensão durante toda a moagem. A suspensão foi descarregada para o misturador à temperatura ambiente e quando a temperatura estabilizou a 30 °C foi atomizada, após medição da viscosidade. Os valores da viscosidade em função da velocidade de rotação do *spindle* estão apresentados na tabela IV.19.

Tabela IV.19 – Viscosidade da suspensão medida a 30 °C, em função da velocidade de rotação (de corte) do *spindle*.

Grau/banho	Viscosidade (cP)		
	20 rpm	50 rpm	100 rpm
GD05-28B	580	270	160

A viscosidade da suspensão situou-se em 160 cP (100 rpm), menos viscosa que a última suspensão de GD05, apresentada na tabela IV.15, processada no atritor de maior capacidade.

O pó atomizado foi caracterizado quanto à densidade aparente, fluidez e distribuição granulométrica. A qualidade do metal duro foi avaliada através da análise da amostra sinterizada.

O granulado obtido apresentou uma densidade aparente de 3,17 g/cm³ e uma fluidez de 48 s. A distribuição granulométrica está apresentada na figura IV.19.

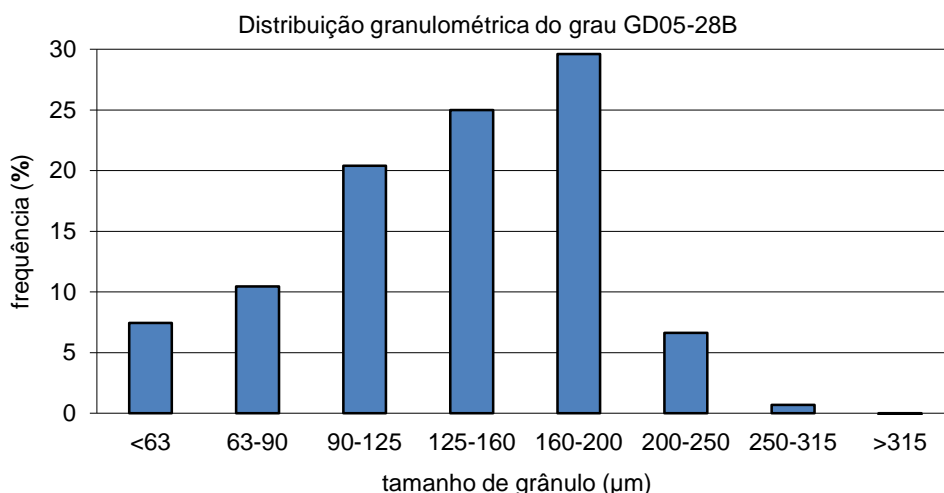


Figura IV.19 – Distribuição granulométrica do grau GD05-28B.

O grau GD05-28B apresentou um granulado com menos finos e com maior valor de densidade aparente comparativamente ao último GD05-33B processado. Comparando a distribuição granulométrica do granulado obtido (figura IV.19), com o granulado comercial, apresentado no gráfico da figura IV.20, verifica-se que ainda está mais fino mas as frações 90 - 125, 125 - 200 e 200 - 315 μm estão mais próximas.

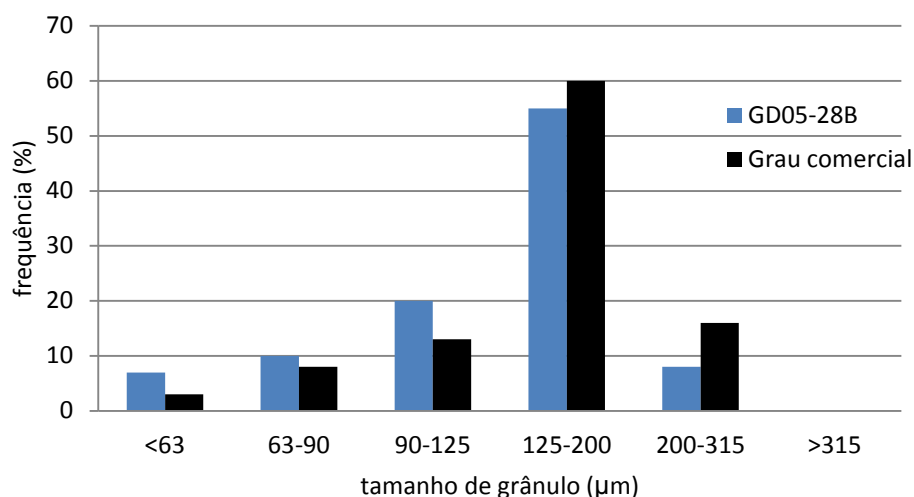


Figura IV.20 - Comparação da distribuição granulométrica do grau atomizado de GD05-28B com o granulado comercial.

A amostra sinterizada foi caracterizada e os valores estão na tabela IV.20.

Tabela IV.20 - Propriedades da amostra sinterizada.

Grau/banho	H _c (Oe)	FG (%)	Sat. Mag. (emu/g)	Dens. (g/cm ³)	HV30 (kgf/mm ²)	Microporosidade	Microestrutura
GD05-28B	250	4	150	14,93	1680	A02,B02,C02	defeitos e carbono livre

A superfície polida e a microestrutura da amostra sinterizada estão na figura IV.21.

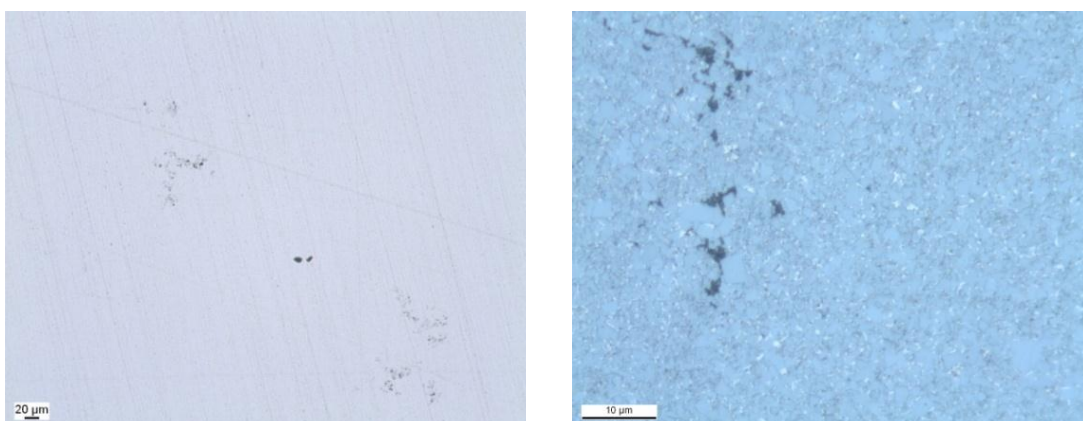


Figura IV.21 – Superfície polida e microestrutura do grau GD05-28B.

A amostra sinterizada continuou a apresentar defeitos de parafina mal distribuída e algum carbono livre, como se pode observar na fotografia da figura IV.21.

A nova parafina em pó foi adicionada (1,5 % em peso) no estado sólido no início da moagem para facilitar a mistura juntamente com os pós de WC e Co. As variáveis de moagem estão na tabela IV.21 (em anexo).

A moagem do grau de GD10-52B foi feita com maior quantidade de álcool e com a adição da nova parafina sólida em pó no início da moagem. Durante a descarga da suspensão do atritor através do peneiro houve parafina que não passou e ficou retida na malha.

A preparação de 750 kg do grau GD30-28B foi realizada também com a parafina em pó a ser introduzida no início da moagem. A descarga através do peneiro também foi difícil e deixou parafina retida na malha.

A viscosidade das suspensões dos graus, medida após descarga, está apresentada na tabela IV.22.

Tabela IV.22 – Viscosidade das suspensões em função da velocidade de rotação (de corte).

Grau/banho	Temperatura da suspensão (°C)	Viscosidade (cP)		
		20 rpm	50 rpm	100 rpm
GD10-52B	30	400	205	130
GD30-28B	30	488	233	137

A viscosidade da suspensão do grau de GD10 situou-se em 130 cP (a 100 rpm). A viscosidade da suspensão do grau de GD30 (137 cP - 100 rpm) já foi semelhante à obtida nas moagens pequenas.

Estes graus foram atomizados com a bomba de membrana aplicada na base do misturador e sem pressão de N₂ no misturador. Desta maneira melhorou-se o poder de sucção da suspensão e não foi necessário recorrer à pressurização do misturador com azoto. O esquema do processo está apresentado na figura IV.22 (em anexo).

As variáveis de atomização utilizadas para atomizar as suspensões estão na tabela IV.23 (em anexo).

Os granulados obtidos foram observados à lupa e foi avaliada a sua densidade aparente, fluidez e distribuição granulométrica. A partir destes granulados foram prensadas e sinterizadas amostras para avaliar a qualidade do metal duro. Os valores da densidade aparente e fluidez estão apresentados na tabela IV.24.

Tabela IV.24 – Densidade aparente e fluidez de diferentes graus granulados por atomização.

Grau/banho	Densidade aparente (g/cm ³)	Fluidez (s/100 g)
GD10-52B	3,00	51
GD30-28B	2,80	59

Através da análise da tabela IV.24, verifica-se que a densidade aparente do granulado de GD10 (da = 3,00 g/cm³) diminuiu em relação ao último realizado (da = 3,13 g/cm³) e a fluidez piorou (aumentou de 47 s para 51 s). O granulado de GD30 manteve a densidade aparente (2,80 g/cm³) e também piorou a fluidez (aumentou de 47 s para 59 s). A retenção da parafina no peneiro poderá ter influenciado negativamente estas propriedades dos granulados.

A distribuição granulométrica dos granulados está apresentada nas figuras IV.23 e IV.24.

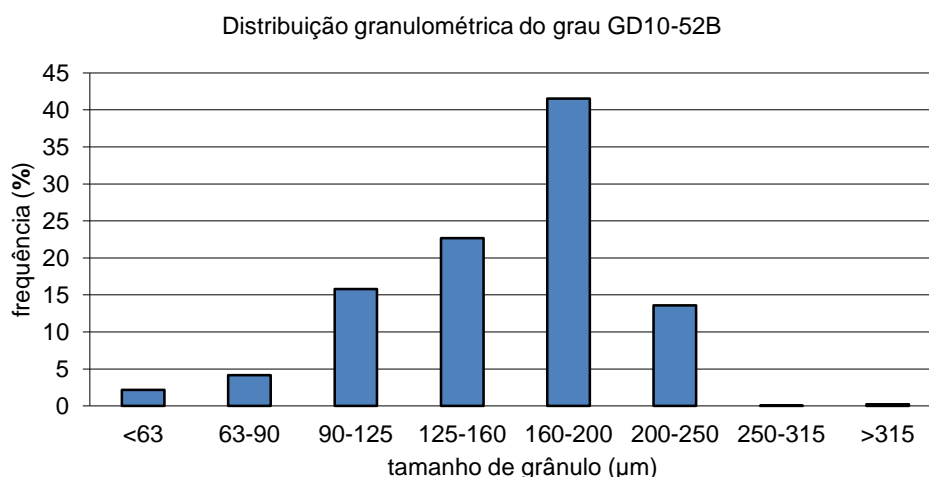


Figura IV.23 – Distribuição granulométrica do grau GD10-52B.

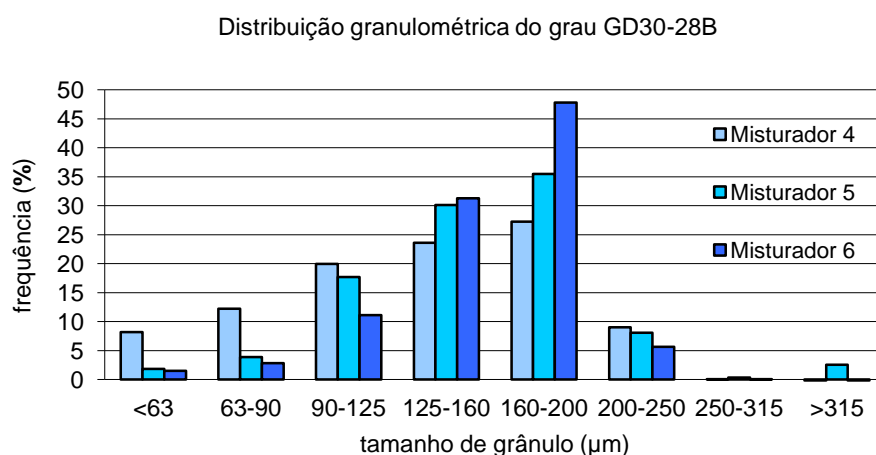


Figura IV.24 – Distribuição granulométrica do grau GD30-28B.

A distribuição granulométrica dos 2 granulados, apresentadas nas figuras IV.23 e IV.24, com a nova parafina foi comparada com a distribuição granulométrica do granulado comercial, que se encontra apresentada no gráfico da figura IV.25.

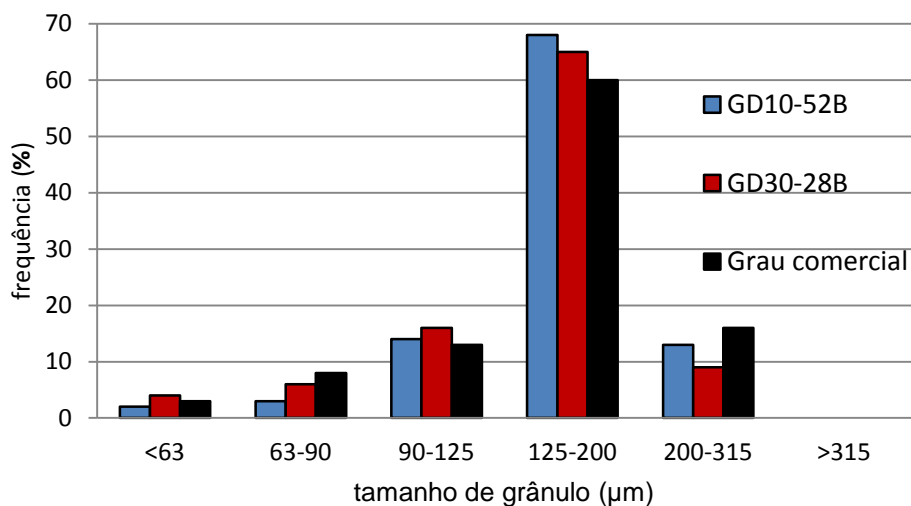


Figura IV.25 – Comparação da distribuição granulométrica dos graus atomizados com a nova parafina com a do granulado comercial.

A partir da análise do gráfico da figura IV.25, verifica-se que os granulados de GD10 e GD30 têm uma distribuição de tamanhos semelhante entre si e ao granulado comercial, embora com menos grânulos grossos.

As propriedades das amostras sinterizadas, apresentadas na tabela IV.25, apresentaram os valores esperados.

Tabela IV.25 - Propriedades das amostras sinterizadas.

Grau/banho	H _c (Oe)	FG (%)	Sat. Mag. (emu/g)	Dens. (g/cm ³)	HV30 (kgf/mm ²)	Microporosidade	Microestrutura
GD10-52B	185	5,3	146	14,89	1574	A00,B00,C00	homogênea com alguns lagos de Co
GD30-28B	121	15	130	14,06	1192	A00,B00,C00	homogênea

As superfícies polidas e microestruturas, apresentadas nas figuras IV.26 e IV.27, apresentam-se sem poros e homogêneas.

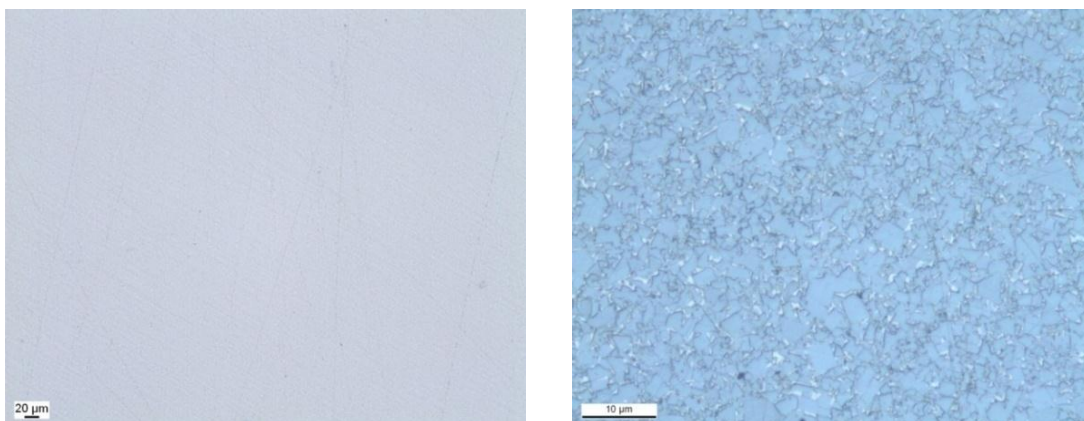


Figura IV.26 – Superfície polida e microestrutura do grau de GD10-52B.

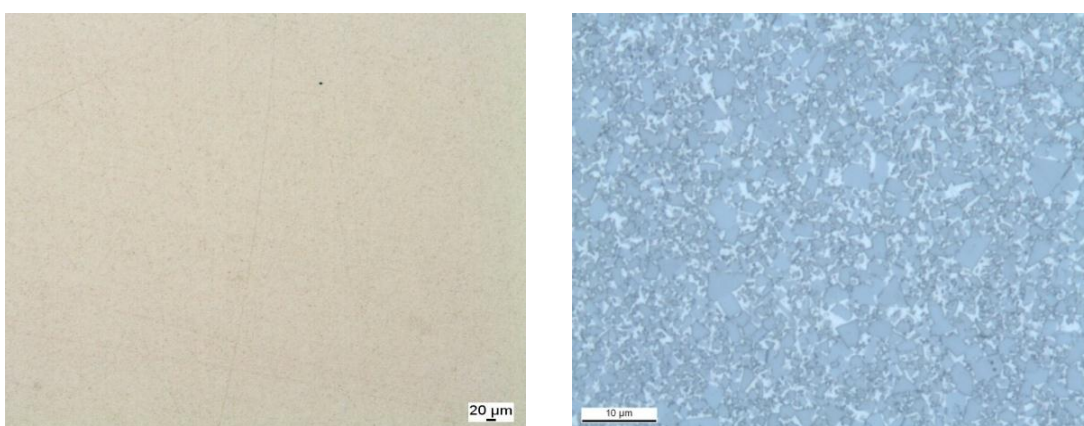


Figura IV.27 – Superfície polida e microestrutura do grau de GD30-28B.

Moagem, sedimentação das suspensões e atomização

A sedimentação após moagem foi realizada em vários graus e apresenta-se a seguir.

- Grau GD20-33B

Na etapa de moagem, a nova parafina em pó foi adicionada no início deste processo, a suspensão foi continuamente recirculada. A descarga desta suspensão através de uma malha de 88 µm foi difícil, deixando parafina retida sobre a malha. Para facilitar o processo de filtragem da suspensão, ensaiou-se a descarga através de uma malha mais aberta (88 µm) do que a habitual (74 µm) previamente usada no peneiro. A substituição da malha acarreta alguns riscos de passagem de fragmentos de roletos ou parafina mais grosseira para a suspensão a atomizar.

A sedimentação da suspensão decorreu durante 24 h e, após este período, retirou-se 30 l de etanol, o da lavagem e mais 10 l. A tabela IV.26 (em anexo) mostra as variáveis de sedimentação do grau GD20-33B.

Após a extração do álcool, a suspensão foi transferida para o misturador e, após 1 hora de agitação, foi avaliada a sua viscosidade. Os valores obtidos estão apresentados na tabela IV.27.

Tabela IV.27 – Viscosidade da suspensão em função da velocidade de rotação (de corte).

Grau/banho	Temperatura da suspensão (°C)	Viscosidade (cP)		
		20 rpm	50 rpm	100 rpm
GD20-33B	30	480	440	250

A atomização foi realizada seguindo os parâmetros habituais e obteve-se um granulado com uma densidade aparente de 3,10 g/cm³. As amostras sinterizadas não revelaram defeitos.

- Grau GD30-31B

Após moagem nas mesmas condições anteriores, a descarga desta suspensão através da malha de 88 µm foi fácil, não deixando parafina retida. Note-se que este grau já tinha passado na moagem anterior ao peneiro de 74 µm porque esta carga é uma correção de parte da carga de 750 kg do grau GD30-28B.

A sedimentação decorreu durante 24 horas. Após a extração do etanol, a suspensão foi transferida para o misturador e, após 1 hora de agitação, foi avaliada a viscosidade. Na tabela IV.28 (em anexo) estão as variáveis de moagem e sedimentação. A viscosidade está na tabela IV.29.

Tabela IV.29 – Viscosidade da suspensão em função da velocidade de rotação (de corte).

Grau/banho	Temperatura da suspensão (°C)	Viscosidade (cP)		
		20 rpm	50 rpm	100 rpm
GD30-31B	30	1990	890	491

O aspeto visual da suspensão sedimentada nas condições apresentadas na tabela IV.28 está na foto da figura IV.28 (em anexo). Apresenta uma fina camada de parafina (pele) na superfície do álcool e nenhuma parafina em cima ou separada do pó.

Após avaliação da viscosidade, decidiu-se adicionar 6 litros de álcool à suspensão para baixar a viscosidade. Após 15 minutos de agitação da suspensão, mediu-se novamente a viscosidade. O resultado está apresentado na tabela IV.30.

Tabela IV.30 – Viscosidade da suspensão em função da velocidade de rotação (de corte).

Grau/banho	Temperatura da suspensão (°C)	Viscosidade (cP)		
		20 rpm	50 rpm	100 rpm
GD30-31B	30	1350	608	330

A densidade aparente do granulado atomizado foi de 2,85 g/cm³. As amostras sinterizadas não revelaram defeitos.

- Grau GD15-12B

Neste ensaio, prepararam-se 750 kg de grau, a descarga da suspensão foi difícil através da malha de 125 µm que é uma malha ainda mais aberta do que a normalmente utilizada de 74 µm, deixando muita parafina retida. A sedimentação da suspensão decorreu durante 48 horas. As variáveis de moagem e sedimentação estão na tabela IV.31 (em anexo).

Após sedimentação e extração do líquido, a suspensão apresentou o aspeto evidenciado na figura IV.29 (em anexo).

Decorrida a sedimentação e extração do álcool, a suspensão foi transferida para os misturadores e, após 1 hora de agitação, foi medida a viscosidade e os valores obtidos estão na tabela IV.32.

Tabela IV.32 – Viscosidade da suspensão em função da velocidade de rotação (de corte).

Tina de sedimentação	Temperatura da suspensão (°C)	Viscosidade (cP)		
		20 rpm	50 rpm	100 rpm
Tina 1	30	1715	775	433
Tina 2	30	1715	758	425
Tina 3	30	1280	572	322

A sedimentação originou uma grande quantidade de parafina segregada no etanol, o que provocou vários entupimentos no bico durante a atomização. A densidade aparente do pó atomizado foi de 3,15 g/cm³. As amostras sinterizadas não revelaram defeitos.

- Grau GD10-63B

Na moagem deste grau, a parafina foi previamente desagregada numa malha de 700 μm antes de se incorporar na carga no moinho. A descarga da suspensão realizou-se novamente através da malha de 74 μm , deixando parafina retida na malha. As variáveis de moagem e sedimentação estão apresentadas na tabela IV.33 (em anexo).

Após sedimentação, a suspensão foi atomizada com a viscosidade apresentada na tabela IV.34. O pó atomizado obtido apresentou uma densidade de 3,10 g/cm^3 . As amostras sinterizadas não revelaram defeitos.

Tabela IV.34 – Viscosidade da suspensão em função da velocidade de rotação (de corte).

Grau/banho	Temperatura da suspensão ($^{\circ}\text{C}$)	Viscosidade (cP)		
		20 rpm	50 rpm	100 rpm
GD10-63B	30	1310	596	336

- Grau GD20-36B

Neste caso, a parafina foi previamente desagregada na malha de 700 μm antes de a incorporar na carga de 750 kg. A moagem foi realizada no moinho de maior capacidade. Durante a descarga, houve parafina que ficou retida na malha do peneiro. Esta parafina retida foi colocada novamente no moinho de atrito mas, mesmo assim, não passou na malha. Após moagem, a suspensão ficou a sedimentar e retiraram-se 89 l de etanol. As variáveis de moagem e sedimentação estão na tabela IV.35 (em anexo).

Após a sedimentação e extração do etanol, a suspensão foi transferida para os misturadores. Decorrida uma hora de agitação, foi medida a viscosidade e a suspensão foi atomizada. Os valores da viscosidade estão na tabela IV.36.

Tabela IV.36 – Viscosidade da suspensão em função da velocidade de rotação (de corte).

Tina de sedimentação	Temperatura da suspensão ($^{\circ}\text{C}$)	Volume de etanol retirado (l)	Viscosidade (cP)		
			20 rpm	50 rpm	100 rpm
Tina 1	30	24	660	300	176
Tina 2	30	39	1300	580	330
Tina 3	30	26	1000	455	250

O granulado atomizado apresentou uma densidade aparente de 3,10 g/cm^3 e as amostras sinterizadas não apresentaram defeitos.

- Grau GD10-75B

A parafina foi previamente desagregada a 700 μm antes de se incorporar na moagem de 750 kg.

Após moagem, a suspensão foi descarregada para um misturador e para duas tinas de sedimentação. A lavagem do atritor foi dividida igualmente pelas duas tinas e misturador. As variáveis de moagem e sedimentação estão apresentadas na tabela IV.37 (em anexo).

As viscosidades da suspensão do misturador e sedimentada foram medidas e estão apresentadas na tabela IV.38.

Tabela IV.38 – Viscosidade da suspensão em função da velocidade de rotação (de corte).

Tina de sedimentação	Temperatura da suspensão ($^{\circ}\text{C}$)	Volume de etanol retirado (l)	Viscosidade (cP)		
			20 rpm	50 rpm	100 rpm
Misturador	30	0	700	318	180
Tina 2 (24h)	30	10	968	450	255
Tina 3 (48h)	30	10	986	450	260

O granulado atomizado apresentou uma densidade aparente de 3,20 g/cm^3 . As amostras sinterizadas polidas apresentaram alguns poros e a microestrutura apresentou alguns lagos de Co.

A técnica de sedimentação foi novamente experimentada. Por um lado, para verificar o comportamento desta nova parafina durante o repouso da suspensão e na densidade aparente do granulado atomizado. Por outro, para lavar melhor o atritor com mais etanol e melhorar o aproveitamento do pó.

Seguindo este método, realizaram-se as atomizações com as suspensões sedimentadas durante 24 horas e com um teor em sólidos de aproximadamente 20 % vol. As suspensões após sedimentação apresentaram o aspeto que se mostra na figura IV.28, com uma película fina de parafina no topo e com alguma parafina dispersa no etanol livre.

A descarga da suspensão de GD20 foi lenta e deixou parafina retida na malha de 88 μm (mais aberta que a de 74 μm), como tinha acontecido com as descargas anteriores. O grau de GD30-31B descarregou facilmente mas, neste caso, não foi adicionada parafina à moagem. Esta carga foi uma correção de parte de um banho anterior de GD30-28B. A última moagem pequena realizada foi de GD10-63B. Neste ensaio, a parafina foi previamente desagregada antes de ser incorporada na moagem, mas a descarga da suspensão através do peneiro deixou também parafina retida na

malha. A densidade aparente dos granulados atomizados aumentou ligeiramente e os resultados metalúrgicos não evidenciaram defeitos.

O grau GD15 foi descarregado através de uma malha de 125 µm (mais aberta que as anteriores) mas continuou com parafina retida. Após a descarga, a malha foi substituída definitivamente pela inicialmente utilizada de 74 µm.

As suspensões seguintes de GD20 e GD10 tiveram um comportamento semelhante. A densidade aparente dos granulados aumentou e a qualidade das amostras sinterizadas apresentaram-se homogêneas e sem defeitos, exceto no último banho de GD10-75B, que apresentou alguns poros e lagos de cobalto.

Ajuste do volume de etanol de moagem

O volume de etanol utilizado nas moagens foi diminuído para reduzir a quantidade de suspensão livre não imersa nos roletos no topo do moinho de modo a permitir uma trituração mais eficaz da parafina e dar origem a uma descarga mais fácil das suspensões através da malha de 74 µm. Este efeito de segregação da parafina no volume livre durante a moagem parece ser mais evidente nos graus com teores em Co \leq 8 % (GD05, GD10 e GD15). Provavelmente a relação desajustada entre volume dos pós de WC e Co e volume de etanol conduz à segregação da parafina durante a moagem, não revestindo assim, as partículas de WC-Co. Maior sedimentação destes graus com mais WC.

Com estas duas alterações, realizaram-se moagens e atomizações dos graus GD05, GD10 e GD30. Os graus GD10 e GD05 foram moídos com redução de 10 litros no volume de álcool que se adicionou posteriormente durante a lavagem do moinho para manter o mesmo conteúdo em sólidos da suspensão no final. A moagem de 750 kg do grau GD30 foi feita com menos 15 l, que foi adicionado posteriormente à suspensão na lavagem do moinho. As variáveis de moagem estão na tabela IV.39 (em anexo).

As viscosidades das suspensões estão apresentadas na tabela IV.40.

Tabela IV.40 - Viscosidade da suspensão em função da velocidade de rotação (de corte).

Grau/banho	Temperatura da suspensão (°C)	Viscosidade (cP)		
		20 rpm	50 rpm	100 rpm
GD10-108B	30	504	237	144
GD30-41B	30	515	250	150
GD05-116B	30	660	306	178

As suspensões foram atomizadas com a bomba de membrana aplicada na base do misturador e sem pressão de azoto. As condições de atomização estão apresentadas na tabela IV.41 (em anexo).

Os granulados atomizados foram observados à lupa e foi determinada a sua densidade aparente, fluidez e distribuição granulométrica. A partir deste pós foram prensadas e sinterizadas amostras para avaliar a qualidade do metal duro.

Os valores da densidade aparente e fluidez estão apresentados na tabela IV.42.

Tabela IV.42 – Densidade aparente e fluidez de diferentes graus granulados por atomização.

Grau/banho	Densidade aparente (g/cm ³)	Fluidez (s/100g)
GD10-108B	3,30	39
GD30-41B	2,90	47
GD05-116B	3,25	38

Os granulados atomizados, observados à lupa, apresentaram um aspeto, como mostra a figura IV.30 (em anexo), homogêneo, íntegro e denso. Conforme mostra a tabela IV.42, estes granulados têm os valores mais elevados de densidade aparente e fluidez do que os obtidos em todos os ensaios anteriormente realizados, estando ao nível dos granulados comerciais.

A distribuição granulométrica está apresentada nas figuras (IV.31, IV.32 e IV.33).

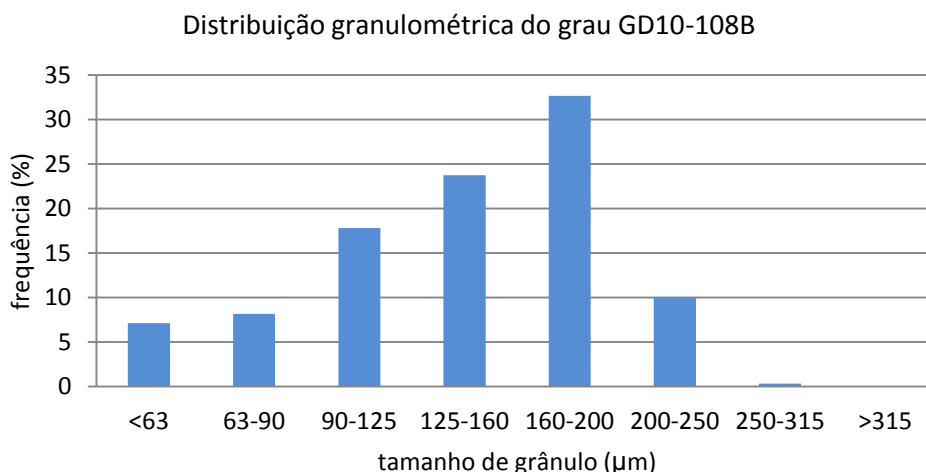


Figura IV.31 – Distribuição granulométrica do grau GD10-108B.

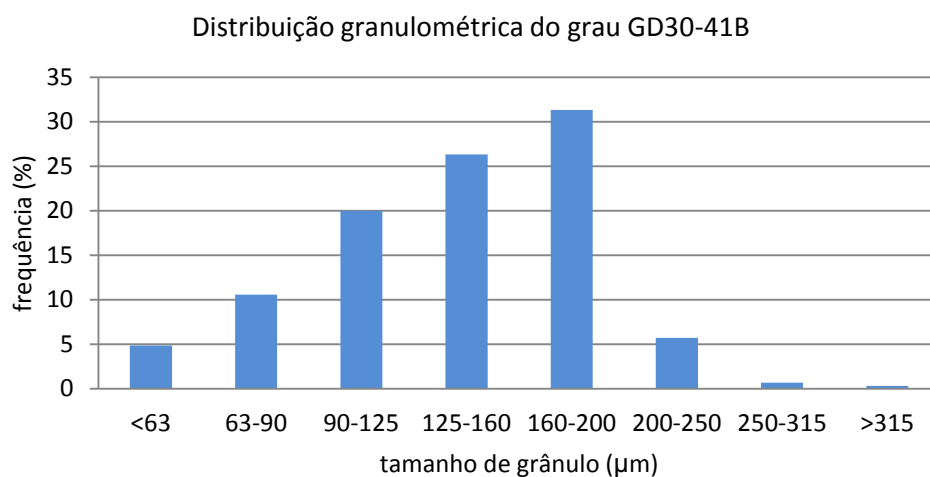


Figura IV.32 – Distribuição granulométrica do grau GD30-41B.

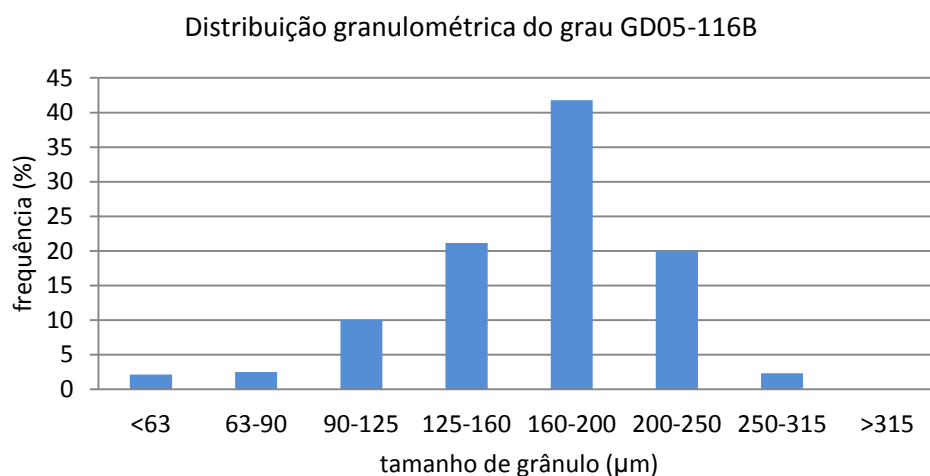


Figura IV.33 – Distribuição granulométrica do grau GD05-116B.

A distribuição granulométrica dos graus atomizados das figuras IV.31, IV.32 e IV.33 foram comparados com o granulado comercial e estão apresentados no gráfico da figura IV.34.

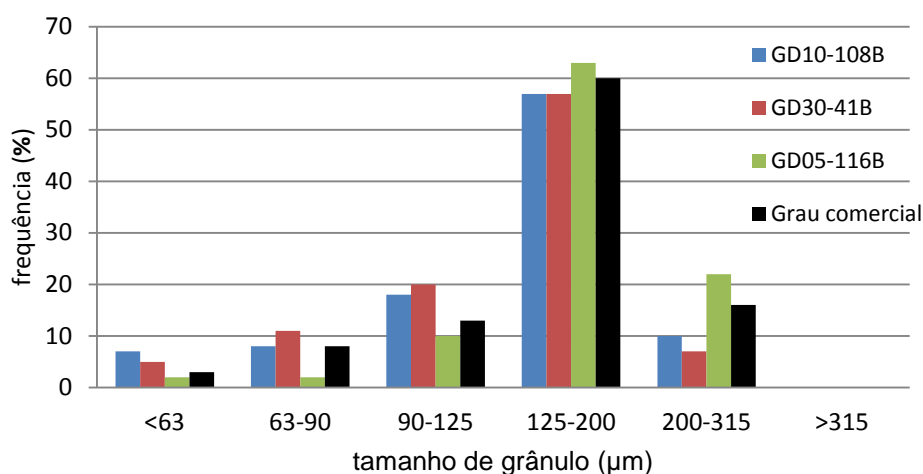


Figura IV.34 – Comparação da distribuição granulométrica dos 3 graus (GD10-108B, GD30-41B e GD05-116B) com o granulado comercial.

A análise do gráfico da figura IV.34 revela que os granulados obtidos de GD10 e GD30 possuem uma distribuição de tamanho semelhante entre si e mais fina do que a do granulado comercial. O granulado de GD05 tem, pela primeira vez, menos finos e tem mais partículas com tamanho de 200 a 315 μm.

As propriedades das amostras sinterizadas, apresentadas na tabela IV.43, têm os valores correspondentes aos graus pretendidos.

Tabela IV.43 - Propriedades das amostras sinterizadas.

Grau/banho	HC (Oe)	FG (%)	Sat. Mag. (emu/g)	Dens. (g/cm ³)	HV30 (kgf/mm ²)	Microporosidade	Microestrutura
GD10-108B	195	5,6	158	14,89	1587	A00,B00,C00	homogénea
GD30-41B	133	15,9	139	14,01	1164	A00,B00,C00	homogénea
GD05-116B	274	4,3	139	14,94	1690	A00,B00,C00	homogénea

As superfícies polidas e microestruturas das figuras IV.35, IV.36 e IV.37 apresentam-se isentas de defeitos e homogêneas.

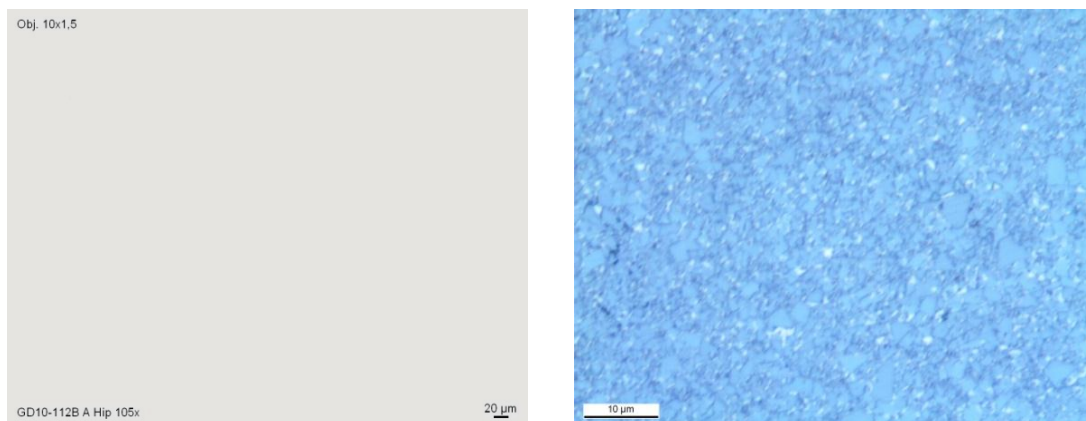


Figura IV.35 – Superfície polida e microestrutura do grau de GD10-112B.

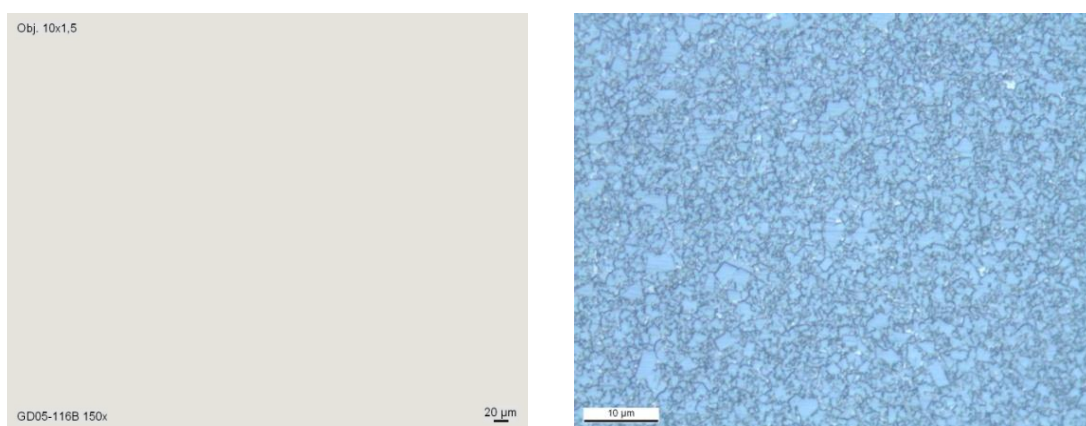


Figura IV.36 – Superfície polida e microestrutura do grau de GD05-116B.

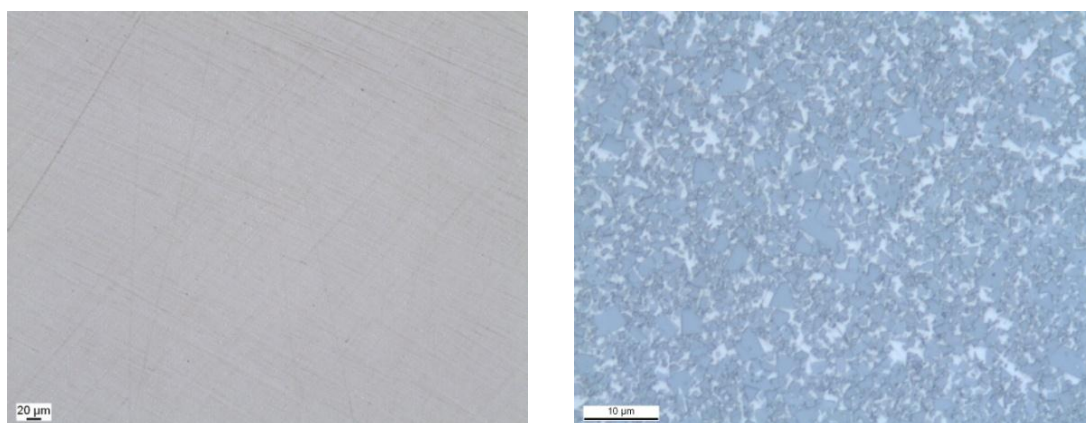


Figura IV.37 – Superfície polida e microestrutura do grau GD30-41B.

Substituição da bomba por uma específica de atomização

A bomba de dupla membrana instalada para atomizar e que trabalha com uma pulsação lenta deu origem a elevadas oscilações na pressão de atomização e no leque da suspensão atomizada, originando flutuações na qualidade do pó granulado. Além disso, bloqueava frequentemente no início da atomização, devido ao esforço de pressão das membranas de borracha na suspensão. Esta bomba foi substituída por uma bomba específica para atomizar que tem uma construção mais complexa, que é apresentada na figura IV.38 (em anexo). Esta bomba é constituída por um tubo flexível, por onde passa a suspensão, um fluido hidráulico e um pistão acionado por um motor elétrico. O movimento alternativo do pistão faz deslocar o fluido hidráulico que transmite o movimento à parede flexível do tubo. O movimento da parede faz deslocar o volume interno do tubo que se repete a cada deslocamento do pistão, bombeando a suspensão [50].

A sucção e o envio da bomba estão equipados com amortecedores de pulsação de modo a reduzir a oscilação da pressão durante o bombeamento. Estes amortecedores são constituídos por uma câmara de gás (N_2) pressurizado e estão aplicados sobre o fluido a bombear, separados por uma membrana. No pico de pressão ou excesso de fluxo, a almofada de gás é comprimida com a suspensão e, durante a escassez de fluxo, é libertada, enviando o fluido para a linha de bombeamento, minimizando a amplitude da pulsação [50]. Dada a sua dimensão, esta bomba foi aplicada num suporte móvel e posicionada sob os misturadores, para ser alimentada por gravidade. A figura IV.38 (b) (em anexo) apresenta a fotografia da bomba já instalada sob os misturadores.

Foram realizadas moagens de 750 kg dos graus em estudo para verificar a capacidade de funcionamento da bomba de atomização durante períodos longos de utilização. A parafina previamente desagregada a 700 μm foi introduzida no início da moagem. As variáveis da moagem estão na tabela IV.44 (em anexo).

As suspensões passaram sem dificuldade através do peneiro de 74 μm durante a descarga do atritor para o misturador. A viscosidade das suspensões dos 3 graus foi avaliada após estabilização da temperatura a 30 °C e está apresentada na tabela IV.45.

Tabela IV.45 - Viscosidade das suspensões em função da velocidade de rotação (de corte).

Grau/banho	Temperatura da suspensão (°C)	Viscosidade (cP)		
		20 rpm	50 rpm	100 rpm
GD10-35C	30	950	440	252
GD30-7C	30	680	308	196
GD05-42C	30	1250	550	297

Os parâmetros de atomização mantiveram-se os estabelecidos anteriormente, agora com a pressão de atomização mais uniforme. A tabela IV.46 (em anexo) mostra as variáveis de atomização utilizadas.

Os granulados atomizados obtidos foram observados à lupa e o granulado de GD10-35C foi observado e fotografado no microscópio eletrônico de varrimento (MEV). Os granulados foram caracterizados quanto à sua densidade aparente, fluidez e distribuição granulométrica. As amostras sinterizadas, obtidas a partir destes granulados, foram caracterizadas e os resultados são apresentados a seguir.

A morfologia dos pós granulados está apresentada nas fotografias das figuras IV.39 e IV.40 (em anexo).

O granulado do grau GD10-35C que se observou à lupa e no MEV e, conforme evidenciam as fotografias da figura IV.39 e IV.40 (em anexo), é constituído por grânulos esféricos, íntegros e densos e sem bolsas de parafina dispersas nas partículas de WC-Co (figura IV.40 c), como as que eram observadas no início do trabalho. Os valores da densidade aparente e fluidez estão na tabela IV.47.

Tabela IV.47 – Densidade aparente e fluidez de diferentes graus granulados por atomização.

Grau/banho	Densidade aparente (g/cm ³)	Fluidez (s/100g)
GD10-35C	3,30	38
GD30-7C	2,90	47
GD05-42C	3,25	39

Os valores de densidade aparente apresentados na tabela IV.47 são elevados e semelhantes aos dos pós atomizados já estabelecidos no mercado. Comparando com os graus comerciais da tabela II.4, os granulados dos graus de GD10 e GD05, com uma densidade aparente situada entre 3,25 e 3,3 g/cm³ estão de acordo com a densidade dos graus K20 e K10 dessa tabela. O granulado de GD30 apresenta uma densidade aparente, de 2,90 g/cm³, inferior à do grau de composição mais semelhante, que é o K40, que apresenta um valor de 3 g/cm³. Este grau tem apenas 12 % de Co. A densidade

aparente do GD30 está portanto de acordo com o que seria de esperar para um grau com 15 % de Co.

A fluidez dos graus de GD10, GD30 e GD05, apresentadas na tabela IV.47, com valores de 38, 47 e 39 s, é melhor que a dos graus equivalentes da tabela II.4, com 55, 62 e 50 s. Esta diferença de valores poderá estar relacionada com a esfericidade dos grânulos ou com a fração dos pós finos existente no granulado comercial, que dificultam o seu escoamento.

Nas figuras IV.41, IV.42 e IV.43 estão apresentadas as distribuições granulométricas destes graus atomizados.

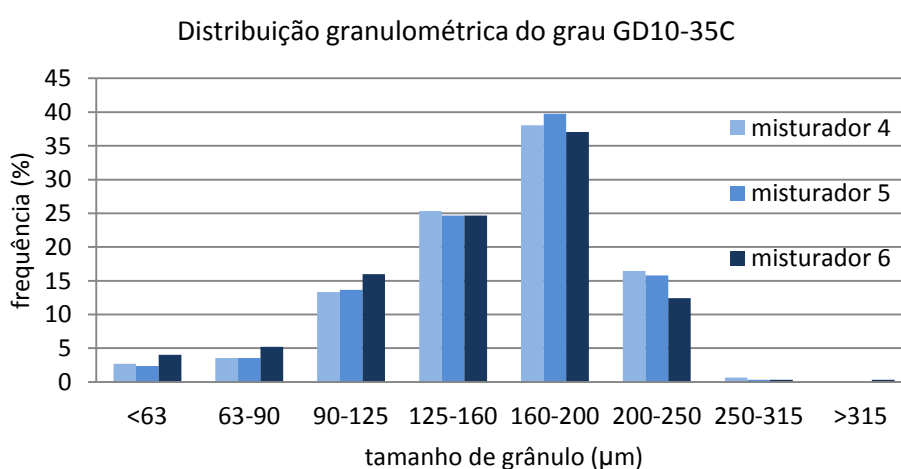


Figura IV.41 – Distribuição granulométrica do grau GD10-35C.

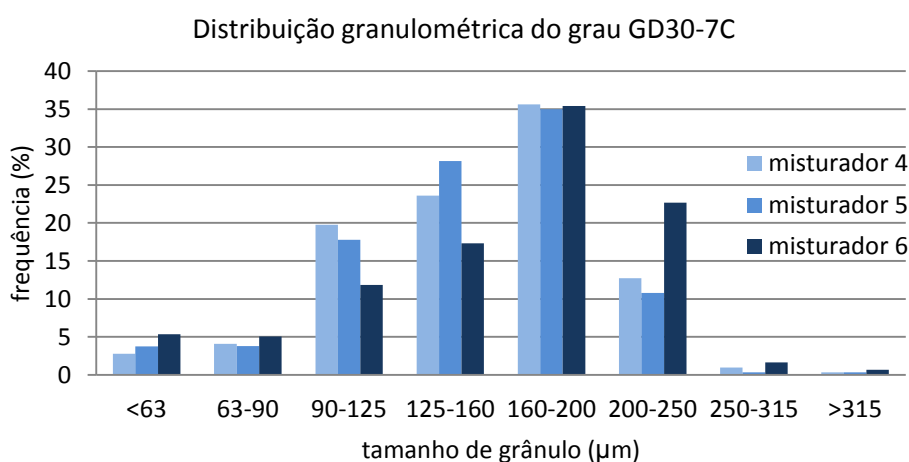


Figura IV.42 – Distribuição granulométrica do grau GD30-7C.

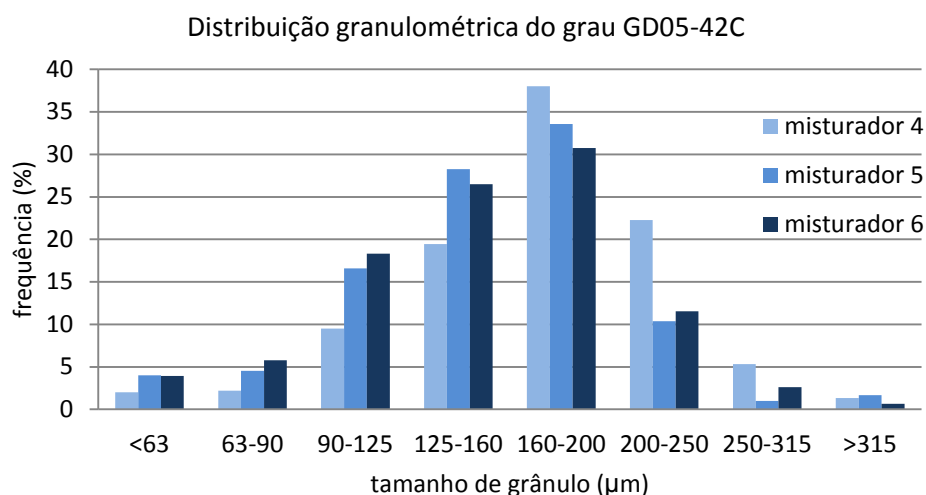


Figura IV.43 – Distribuição granulométrica do grau GD05-42C.

A distribuição granulométrica dos graus atomizados, apresentada nas figuras IV.41, IV.42 e IV.43, foram comparadas entre si e com o granulado comercial no gráfico da figura IV.44.

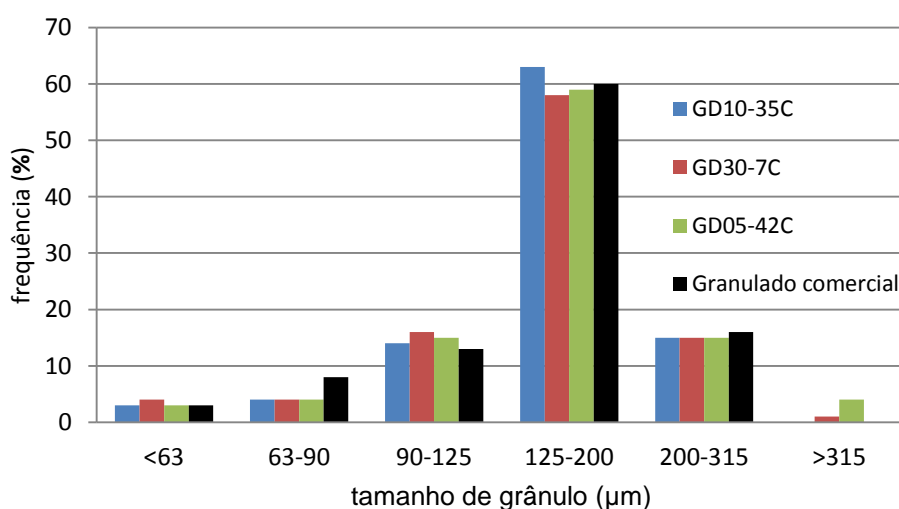


Figura IV.44 – Comparação da distribuição granulométrica dos graus GD10-35C, GD30-7C e GD05-42C com o granulado comercial.

A análise do gráfico da figura IV.44 revela que as frações granulométricas das diversas classes são praticamente iguais entre si, independentemente do grau, e semelhantes à distribuição granulométrica típica do granulado comercial, incluindo a fração dos pós finos, com tamanho inferior a 63 μm.

As propriedades das amostras sinterizadas, apresentadas na tabela IV.48, estão de acordo com o que é especificado para estes graus.

Tabela IV.48- Propriedades das amostras sinterizadas.

Grau/banho	H _c (Oe)	FG (%)	Sat. Mag. (emu/g)	Dens. (g/cm ³)	HV30 (kgf/mm ²)	Microporosidade	Microestrutura
GD10-35C	207	5,3	148	14,90	1592	A00,B00,C00	homogénea
GD30-7C	126	15,5	138	14,00	1148	A00,B00,C00	homogénea
GD05-42C	270	4	134	14,99	1705	A00,B00,C00	homogénea

As superfícies polidas estão isentas de defeitos e as microestruturas são homogéneas, como se pode observar pelas imagens das figuras IV.45, IV.46 e IV.47.

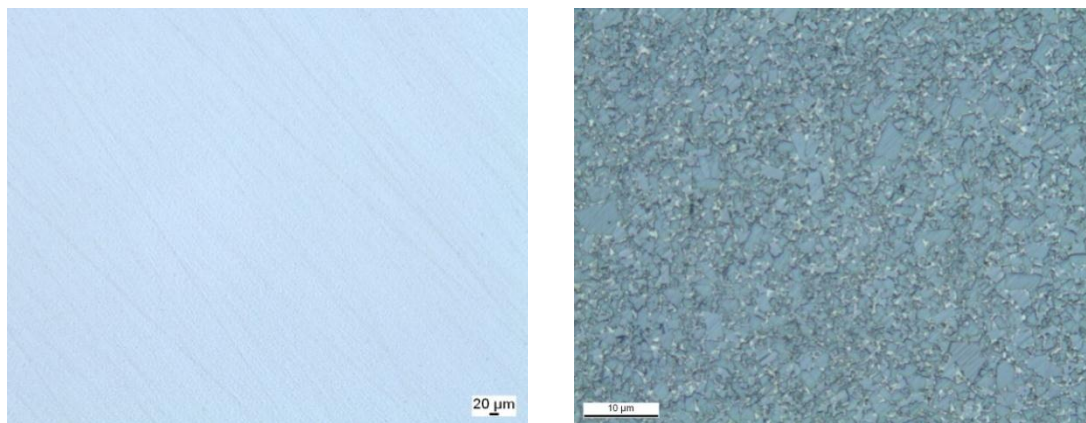


Figura IV.45 – Superfície polida e microestrutura do grau GD10-35C.

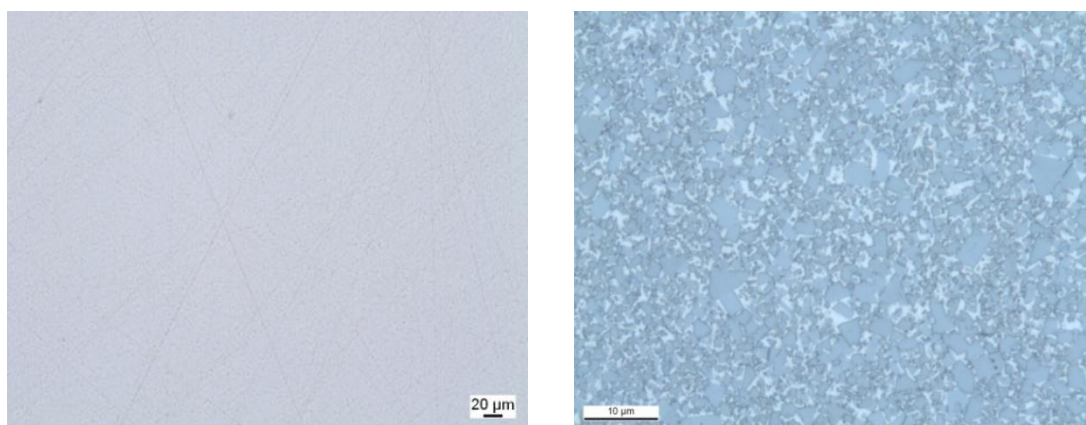


Figura IV.46 – Superfície polida e microestrutura do grau GD30-7C.

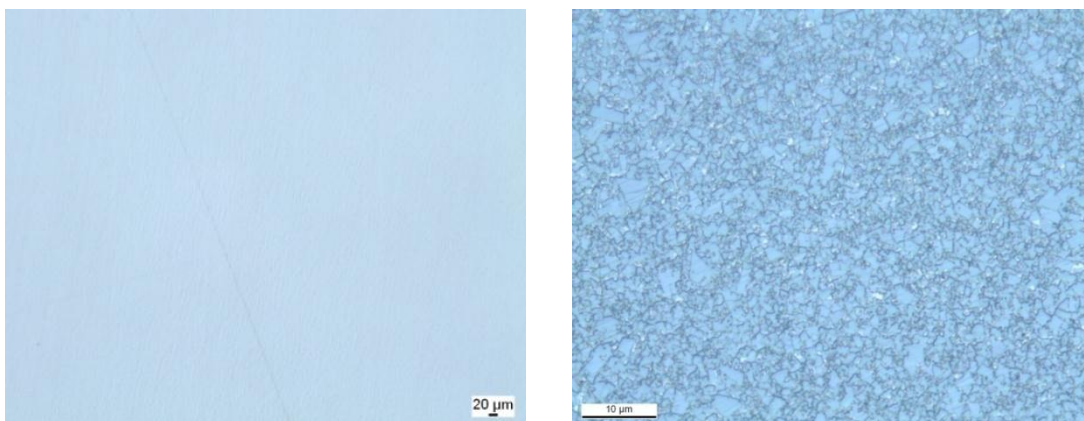


Figura IV.47 – Superfície polida e microestrutura do grau GD05-9C.

A reprodutibilidade do processo foi testada a seguir com várias moagens e atomizações dos diferentes graus estudados. As tabelas IV.49, IV.50 e IV.51 (em anexo) apresentam, de uma forma sucinta, os parâmetros de moagem, as viscosidades das suspensões (a 100 rpm e 30 °C) e as respectivas densidades aparentes dos granulados obtidos.

A densidade aparente do granulado manteve-se constante num intervalo de viscosidades, como mostram os gráficos das figuras IV.48, IV.49 e IV.50.

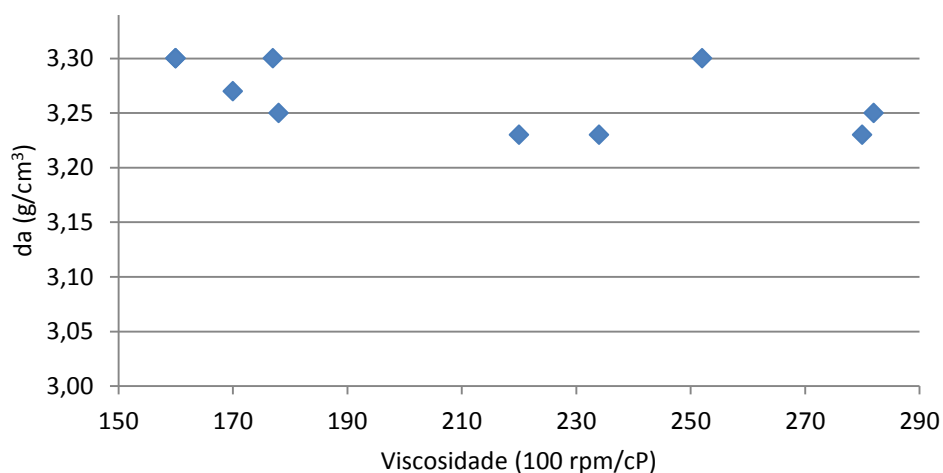


Figura IV.48 – Variação da densidade aparente do grau de GD10 com a viscosidade.

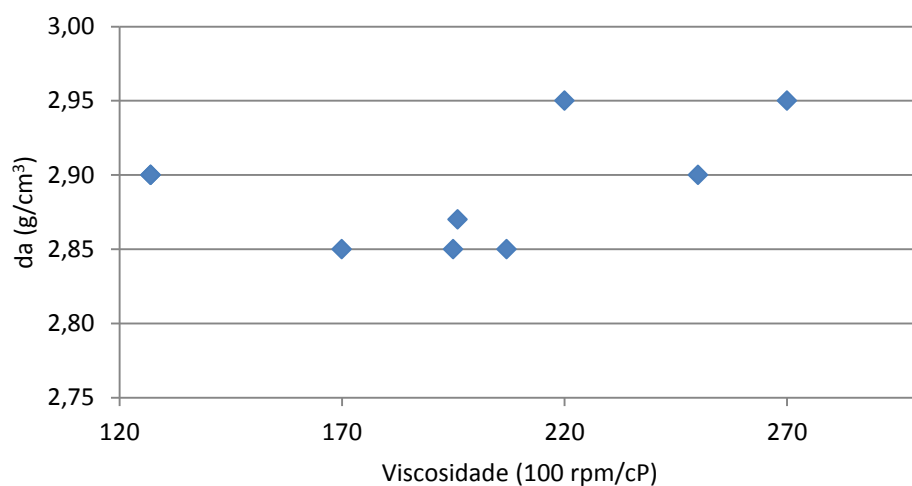


Figura IV.49 – Variação da densidade aparente do grau de GD30 com a viscosidade.

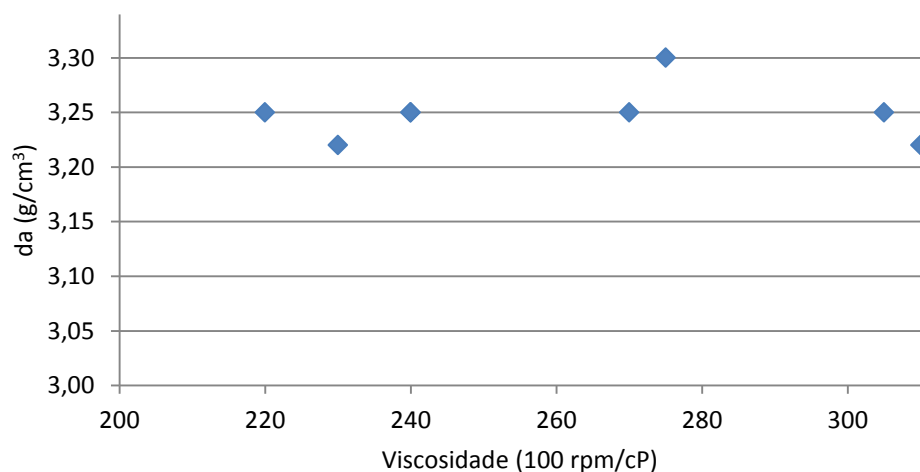


Figura IV.50 – Variação da densidade aparente do grau de GD05 com a viscosidade.

A partir destes resultados elaborou-se uma tabela técnica, especificando, para cada moagem e atomização, o teor em sólidos e o intervalo de viscosidades mais adequado para produzir os granulados atomizados.

Capítulo V. Conclusões

Este trabalho consistiu no desenvolvimento do processo industrial de atomização para a produção de granulados a partir de suspensões de pós WC–Co, etanol (96 % vol.) e 1,5 % em peso de parafina. Estas suspensões são moídas em moinhos de atrito, com roletos de metal duro, descarregadas para vasos de pressão e pressurizadas ou bombeadas para o atomizador onde são secas e granuladas a temperaturas até 200 °C, em atmosfera de N₂. O desenvolvimento deste processo tem também como objetivo substituir o processo tradicional de moagem e granulação por rotação que utiliza um solvente constituído por uma mistura de hidrocarbonetos. Para realizar o trabalho, foram selecionados os graus GD05 (5,75 % Co), GD10 (6 % Co) e GD30 (15 % Co) que representam um espectro alargado dos graus que são produzidos pela Durit. As principais conclusões do trabalho realizado apresentam-se a seguir.

1) Quando as suspensões dos pós e parafina são moídas a temperaturas superiores à temperatura de fusão da parafina (59 °C) e atomizadas à mesma temperatura, com 8 bar de pressão de N₂ no vaso de pressão dão origem a granulados ocos e partidos, com densidades aparentes baixas (GD05 = 2,80; GD10 = 2,90 e GD30 = 2,70 g/cm³). Este tipo de granulado de má qualidade é originado pela intrusão do N₂ na suspensão durante a sua pressurização que é a seguir libertado no bico de atomização, impedindo a formação de grânulos densos e íntegros. Estes granulados originam também, nas amostras sinterizadas, lagos de Co e porosidade típica, resultante de uma má distribuição da parafina fundida no seio da suspensão durante a etapa de moagem. A distribuição da parafina na suspensão é dificultada pelo facto de não se dissolver no etanol.

2) As suspensões moídas acima da temperatura de fusão da parafina e atomizadas à temperatura ambiente com uma bomba de membrana aplicada à saída do vaso de pressão originam granulados mais íntegros do que os anteriores mas ainda com uma fração de granulados ocos que dão origem a densidades aparentes mais elevadas, respetivamente 2,96; 3,13 e 2,80 g/cm³, para os graus em estudo. As amostras sinterizadas continuam, no entanto, com os poros típicos de uma má distribuição da parafina nos pós.

3) A melhoria das condições de moagem permitiu aumentar as densidades aparentes dos graus GD05, GD10 e GD30 para 3,25, 3,30 e 2,90 g/cm³ e melhorar a sua fluidez (39, 38 e 47 s). As distribuições granulométricas destes três tipos de granulados são praticamente iguais entre si e semelhantes às dos pós comerciais equivalentes. As propriedades dos granulados obtidos nestas condições mantêm-se constantes num

intervalo alargado de viscosidades: para o grau GD05, de 220 a 310 cP, para o grau GD10, de 150 a 280 cP e para o grau de GD30, de 125 a 270 cP.

O processo de atomização aqui desenvolvido é reprodutível. Foram realizadas várias moagens e atomizações nas condições descritas e os resultados obtidos foram semelhantes.

Como conclusão geral, o processo de atomização desenvolvido permitiu substituir em 80 % a produção de granulados obtidos manualmente por rotação, reduziu o consumo específico de hidrocarbonetos e proporcionou ainda um salto significativo na segurança do processo através da substituição de um solvente perigoso (Solcol AL 1) pelo etanol.

Bibliografia

- [1] A. Petersson, "Cemented Carbide Sintering: Constitutive Relations and Microstructural Evolution", PhD Thesis, Royal Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Stockholm (2004).
- [2] A.G.P.da Silva, W.D. Schubert, B. Lux "The Role of the Binder Phase in the WC-Co Sintering", *Materials Research* 4 (2001) 59-62.
- [3] R. W. Stevenson, "Cemented Carbides", *ASM Metals Handbook 7 – Powder Metallurgy* (1989) 773-783.
- [4] G. S.Upadhyaya,"Materials science of cemented carbides — an overview", *Materials & Design* 22 (2001) 483-489.
- [5] Z. Yao, J.J. Stiglich, T.S. Sudarsham "WC-Co enjoys proud history and bright future", *Metal Powder Report* 53 (1998) 32-36.
- [6] H. E. Exner "Physical and chemical nature of cemented carbides", *International Metals Reviews* 24 (1979) 149-173.
- [7] Tabela de especificação dos graus - DURIT (2007).
- [8] Superfícies polidas e microestruturas de amostras de metal duro - DURIT
- [9] Catálogo comercial – DURIT (2010).
- [10] H. Pastor, L. Prakash, "Developments in tungsten carbide-cobalt cemented carbides" *International PM Directory*, ed. Inovar Communications, United Kingdom (2006).
- [11] X. L. Shi, G.Q. Shao, X.L. Duan "Characterizations of WC-10Co nanocomposite powders and subsequently sinterhip sintered cemented carbide", *Materials Characterisation* 57 (2006) 259-273.
- [12] Base de dados do software CALPHAD.
- [13] Documento interno de especificação dos graus para aprovação dos banhos – DURIT (2010).
- [14] W. F. Smith, "Principles of Materials Science and Engineering" ed. McGraw-Hill International Edition, Singapore (1990).
- [15] Norma internacional ISO 3326-1975 (E) Hardmetals – Determination of (the magnetization) coercivity.
- [16] G. Upadhyaya, "Cemented Tungsten Carbides - Production, Properties, and Testing", ed. Noyes Publications, New Jersey (1998).
- [17] Manual técnico do equipamento – DURIT "1.054. Ferrite content meter", Institute dr. Foerster gmbh & co.

- [18] A. Serway "Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics" ed. Saunders College Publishing, London (1990).
- [19] Documento interno, instrução de trabalho nº 39 "Multímetro magnético" – DURIT.
- [20] Norma internacional ISO 4505-1978 Hardmetals - Metallographic determination of porosity and uncombined carbon.
- [21] K. Masters "Spray drying handbook" ed. George Godwin, London (1979).
- [22] S. J. Lukasiewicz "Spray-Drying Ceramic Powders" Journal of the American Ceramic Society, 72(1989) 617-624.
- [23] S. J. Lukasiewicz "Granulation and Spray Drying" Engineered Materials Handbook 4 (1991) 100-108.
- [24] D.E. Walton, C.J. Mumford "Spray Dried Products-Characterization of Particle Morphology" Chemical Engineering Research and Design 77 (1999) 21-38.
- [25] K.M. Andersson, "Aqueous Processing of WC-Co Powders", PhD Thesis, KTH - Royal Institute of Technology, Stockholm (2004).
- [26] W. J. Walker, J. S. Reed, S. K. Verma, "Influence of Slurry Parameters on the Characteristics of Spray-Dried Granules", Journal of the American Ceramic Society, 82 (1999) 1711-1719.
- [27] Folheto técnico Dorst Technologies – granulate preparation/Spray dryer. http://www.dorst.de/dorst_seite/index-eng.html acesso em 03/2011.
- [28] A.J. Jensen, K. Masters "Spray Drier for producing Tungsten Carbide powders" Metal Powder Report 37 (1982) 403-405.
- [29] Folheto técnico Dorst Technologies "Water Based Spray Drying for the Hard Metal Industry" (2010).
- [30] C. Krzysztof, S. Krzysztof "Spray drying technique. I: Hardware and process parameters", Journal of Pharmaceutical Sciences 99(2010) 575-586.
- [31] APV "Dryer handbook" disponível em http://userpages.umbc.edu/~dfrey1/ench445/apv_dryer.pdf acesso em 07/2010.
- [32] P. D. Hede, P. Bach, A. D. Jensen "Two-fluid spray atomisation and pneumatic nozzles for fluid bed coating/agglomeration purposes: A review", Chemical Engineering Science 63 (2008) 3821-3842.
- [33] G. B. Canovas, H. O. Rivas, P. Juliano, H. Yan "Food Powders: Physical Properties, Processing, and Functionality" ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2005).

- [34] "Spray drying and granulation" ASM Handbook 7 – Powder Technologies and Applications (1998) 215-228.
- [35] GEA Niro "Pressure Nozzle Atomization" disponível em <http://www.niro.com/niro/cmsdoc.nsf/webdoc/ndkw5y7gkk>. Acesso em 01/2011.
- [36] A. Tratnig, G. Brenn, T. Strixner, P. Fankhauser, N. Laubacher and M. Stranzinger "Characterization of spray formation from emulsions by pressure-swirl atomizers for spray drying" Journal of Food Engineering 95 (2009) 126-134.
- [37] A. Tratnig, G. Brenn, "Drop size spectra in sprays from pressure-swirl atomizers", International Journal of Multiphase Flow 36 (2010) 349-363.
- [38] Bico de atomização SDX - documentação técnica do atomizador Niro - DURIT.
- [39] N., Dombrowski, W. R., Johns, "The aerodynamic instability and disintegration of viscous liquid sheets. Chemical Engineering Science 18 (1963) 203-214.
- [40] P., Walzel, "Spraying and Atomizing of Liquids" Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- [41] D. P., Schmidt, I., Nouar, P.K., Senecal, C.J., Rutland, "Pressure-swirl atomization in the near field" SAE Transactions., Journal of Engines 108 (1999) 471-484.
- [42] "Controlling atomization in your spray dryer" Powder and Bulk Engineering's comprehensive (1996) disponível em www.powderbulk.com. Acesso em 01/2011.
- [43] Folheto técnico Sandvik "Ugicarb Ready to Press Powder", disponível em [http://www.sandvik.com/sandvik/0130/HI/SE03411.nsf/7a5364adb7735b05412568c70034ea1b/c3f50d0409f8c30cc1256b0a002a1d77/\\$FILE/H-4018PDEng.pdf](http://www.sandvik.com/sandvik/0130/HI/SE03411.nsf/7a5364adb7735b05412568c70034ea1b/c3f50d0409f8c30cc1256b0a002a1d77/$FILE/H-4018PDEng.pdf). Acesso em 11/2010.
- [44] K. J. A. Brookes, "World Directory and Handbook of Hardmetals", ed. Metal Powder Industry (1997).
- [45] Solcol AL1 - Ficha de segurança de produto, ed. Petrogal, (1997).
- [46] H. Kolaska, P. Schulz "Production of Hard metals Part 1: Mixing, Granulation, and Direct Shaping" ed. European Powder Metallurgy Association, England (1992).
- [47] P.J. James "Isostatic pressing technology" ed. Applied Science Publishers, London (1985).
- [48] A. Santomaso, P. Lazzaro "Powder flowability and density ratios: the impact of granules packing" Chemical Engineering Science 58 (2003) 2857-2874.
- [49] Etanol - Ficha de dados de segurança, ed. AGA, (2006).
- [50] "Operation and Maintenance Manual – Diaphragm Piston Pump" Feluwa Pumpen GmbH, (2008) documentação técnica do equipamento - DURIT.